

Trabajo Fin de Grado

Procesado por fusión zonal con láser y
caracterización de cerámicas eutécticas Al_2O_3 -
 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para aplicaciones termofotovoltaicas

Autor:

Mario Barcelona Morlanes

Director:

Patricia Beatriz Oliete Terraz

Ingeniería mecánica

Departamento de ciencia y tecnología de materiales y fluidos

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)

2015



(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. Mario Barcelona Morlanes,

con nº de DNI 73090968G en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado _____, (Título del Trabajo)

Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de cerámicas eutécticas
Al₂O₃ - Yb₃Al₅O₁₂ para aplicaciones termofotovoltaicas

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 23 de Junio de 2015

Fdo: Mario Barcelona Morlanes

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al proyecto de investigación “Emisiones selectivas para convertidores termofotovoltaicos basados en microestructuras eutécticas”, financiado por el ministerio de Economía y Competitividad a través del programa de I+D+i orientado a los retos de la sociedad 2013, todo su apoyo y soporte económico en la realización del presente trabajo.

RESUMEN

Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de cerámicas eutécticas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para aplicaciones termofotovoltaicas.

El objetivo del presente trabajo consiste en llevar a cabo la caracterización de la cerámica eutéctica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ para su utilización en dispositivos termofotovoltaicos. Para ello se fabrican barras a partir de polvos comerciales de los componentes en la composición eutéctica, siguiendo un método de compactación isostática. Con el fin de obtener un material con una menor porosidad y que permita mejor su manipulación, se someten dichas barras a un proceso de sinterizado. Por último, se solidifica direccionalmente por fusión zonal con láser a diferentes velocidades, proceso que proporciona las propiedades finales a la muestra.

A continuación, se realiza un análisis de la microestructura para todas las muestras procesadas utilizando la microscopía electrónica de barrido comprobando así, la existencia o no de defectos microestructurales y estableciendo una relación entre la microestructura y la velocidad de procesado.

Seguidamente, se lleva a cabo la caracterización mecánica de la cerámica, ya que una de sus aplicaciones es su empleo como material estructural para procesos sometidos a elevadas temperaturas. Esta caracterización está compuesta por un estudio de la microdureza y tenacidad de fractura a partir de ensayos de microdureza Vickers y un estudio de la resistencia a flexión, utilizando ensayos de flexión a 3 puntos. Una vez obtenidas las propiedades mecánicas, se estudiará la relación existente entre estas y la microestructura del material.

Por último, se analiza la capacidad del material como emisor selectivo en dispositivos termofotovoltaicos. Esta es la aplicación principal para este tipo de materiales, la cual permite obtener energía eléctrica a partir de la radiación que emite un cuerpo a elevada temperatura. Para ello se mide la emisión del eutéctico al ser calentado por el láser hasta $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, analizando posteriormente la dependencia de dicha emisión térmica con la temperatura y la microestructura.

Índice

1	Introducción	1
	Objeto	2
2	Fabricación de las barras eutécticas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	3
2.1	Diagrama de fases del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	3
2.2	Fabricación de los precursores	4
2.2.1	Preparación de los polvos.....	4
2.2.2	Compactación isostática.....	4
2.2.3	Sinterización.....	5
2.3	Procesado por fusión por zona flotante con láser	6
3	Estudio de la microestructura del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	8
3.1	Preparación de la muestra	8
3.2	Observación de la microestructura	9
4	Caracterización mecánica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	14
4.1	Estudio de la microdureza	14
4.2	Estudio de la tenacidad de fractura	16
4.3	Estudio de la resistencia a la flexión.....	19
5	Emisión térmica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23
5.1	Yb^{3+} como emisor selectivo	23
5.2	Estudio de la emisión térmica.....	24
	Conclusiones.....	26
	Referencias	27
	Anexos.....	28
	Anexo 1: Elaboración del portamuestras.....	28
	Anexo 2: Uso del programa Gatan Digital – Micrograph.....	30
	Medida del interespaciado (λ).....	30
	Medida de la fracción volumétrica.....	34
	Anexo 3: Resultados obtenidos en la caracterización mecánica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	38
	Microdureza y tenacidad de fractura.....	38
	Resistencia a la flexión.....	40

Índice de figuras

Figura 2.1:	Diagrama de fases del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	3
Figura 2.2.2:	Barras eutécticas obtenidas tras el proceso de prensado isostático.....	5
Figura 2.2.3:	Ciclo térmico del sinterizado	5
Figura 2.3-1:	Esquema del proceso de solidificación direccional por fusión con láser....	6
Figura 2.3-2:	Muestra procesada con el láser de CO_2 a 750 mm/h	7
Figura 3.2-1:	Micrografía de los cortes transversal (a) y longitudinal (b) de la muestra crecida a 25 mm/h.....	9
Figura 3.2-2:	Micrografía de los cortes transversal a) y longitudinal b) de la muestra crecida a 100 mm/h.....	9

Figura 3.2-3: Banda en la sección transversal a) y longitudinal b) de la muestra procesada a 50 mm/h.....	10
Figura 3.2-4: Poros observados en la muestra crecida a 750 mm/h. a) Vista general de la sección longitudinal y b) detalle de los poros en dicha sección ..	10
Figura 3.2-5: Micrografías de la microestructura para diferentes velocidades de procesamiento: a) Corte transversal de 25 mm/h, b) corte longitudinal de 25 mm/h, c) corte transversal de 750 mm/h y d) corte longitudinal de 750 mm/h	11
Figura 3.2-6: Micrografías correspondientes a las secciones transversales de las muestras procesadas a: a) 25 mm/h b) 50 mm/h c) 100 mm/h d) 350 mm/h	12
Figura 3.2-7: Dependencia del interespaciado frente a la velocidad de procesamiento	13
Figura 4.1-1: Distancia mínima entre las indentaciones de una misma muestra para considerar válida la medida de microdureza obtenida (C 1327-99).	14
Figura 4.1-2: Representación de la dureza frente a la velocidad de crecimiento	15
Figura 4.1-3: Indentaciones realizadas sobre muestras procesadas a a) 100 mm/h y b) 750 mm/h.....	16
Figura 4.2-2: Propagación de las grietas del ensayo Vickers de muestras procesadas a una velocidad de a) 25 mm/h y b) 350 mm/h.....	17
Figura 4.2-3: Tipos de geometría tras realizar la indentación: a) geometría radial o de Palmqvist y b) geometría media-radial o semicircunferencial	17
Figura 4.2-4: Tenacidad de fractura frente a la velocidad de procesamiento	19
Figura 4.3-1: Esquema del ensayo a flexión a tres puntos	19
Figura 4.3-2: Curva carga – desplazamiento del ensayo de flexión de una muestra procesada a 750 mm/h.....	20
Figura 4.3-3: Relación existente entre la resistencia a la flexión y la velocidad de procesamiento.....	21
Figura 4.3-4: Resistencia a la flexión frente a $(0.5*\lambda)^{(-1/2)}$	22
Figura 5.1: Niveles de energía del ión Yb^{3+}	23
Figura 5.2-1: Espectros de emisión térmica en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda para muestra procesada a a) 25 mm/h y b) 750 mm/h	25
Figura 5.2-2: Espectros de emisión térmica normalizada en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda para muestra procesada a a) 25 mm/h y b) 750 mm/h ..	24

Índice de tablas

Tabla 2.2.1: Datos de los polvos comerciales de Yb_2O_3 y Al_2O_3	4
Tabla 3.2-1: Determinación de la fracción volumétrica para las distintas velocidades ..	12
Tabla 3.2-2: Interspaciado en el centro y la periferia de la muestra procesadas	13
Tabla 4.1-1: Valores de microdureza obtenidos para las cinco velocidades de procesamiento	15
Tabla 4.2: Datos obtenidos de tenacidad de fractura	18
Tabla 4.3: Resistencia a la flexión para las tres velocidades de procesamiento estudiadas ..	20

1 Introducción

En el presente trabajo, se pretende desarrollar el estudio de materiales para su empleo en aplicaciones de sistemas de generación y conversión de energía, en particular, en dispositivos termofotovoltaicos.

El agotamiento de los combustibles fósiles y la elevada contaminación que producen en su actividad, hacen necesario un cambio en la búsqueda y desarrollo de la energía. En la actualidad, las energías renovables juegan un papel muy importante, pero también todas aquellas técnicas de producción de energía que muestran una elevada eficiencia.

Llegados a este punto, cobran una gran importancia los dispositivos termofotovoltaicos (TPV), los cuales permiten obtener energía eléctrica a partir de la radiación que emite un cuerpo a alta temperatura. El generador termofotovoltaico cuenta con una gran lista de ventajas entre las cuales destacan su elevada eficiencia, el silencio y la limpieza. Sin embargo, cuenta también con una serie de restricciones importantes que le impiden aumentar su desarrollo, entre las que destaca la temperatura.

Para conseguir una emisión térmica en la región útil del espectro, serán necesarios materiales que soporten temperaturas superiores a los 1000°C y también condiciones oxidantes y choques térmicos. Debido a estas restricciones, los metales y los polímeros quedan descartados y es donde adquieren un mayor protagonismo los materiales cerámicos. Las cerámicas son materiales que presenta un elevado punto de fusión y una excelente estabilidad química, permitiendo trabajar en condiciones extremas de temperaturas y oxidación. Existen sistemas eutécticos basados en Al_2O_3 , los cuales presentan excelente resistencia a la fluencia y degradación a elevadas temperaturas que, mediante su solidificación, permiten controlar la microestructura y, con ello por lo tanto, las propiedades del material [1].

El funcionamiento de los sistemas termofotovoltaicos es el siguiente: Un cuerpo caliente emite una radiación electromagnética, la cual excita a una celda fotovoltaica que se encarga de transformar el fotón en energía eléctrica. De esta forma, se consigue una mayor densidad de energía radiante por unidad de área (hasta 300 kW/m^2 , frente a los 1 kW/m^2 que se consiguen con un sistema fotovoltaico). La emisividad del material es una característica fundamental que debe ser alta, al menos, en la banda de absorción efectiva de la célula fotovoltaica. Como emisor, se puede tomar un cuerpo negro a alta temperatura o un cuerpo gris con alto valor de la emisividad.

Otra opción es el uso de un emisor selectivo, es decir, un material que emite únicamente en bandas estrechas coincidentes con el gap de energía de la celda fotovoltaica, aumentando así la eficiencia del dispositivo. Será de gran importancia obtener una emisividad mínima fuera de la banda de energía en la que es activa la celda.

La sintonización de la emisión con la banda de absorción de la célula fotovoltaica, se puede llevar a cabo aprovechando transiciones electrónicas de iones de transición (Co, Ni) o de tierras raras (Er, Yb...) [2]. Las altas exigencias de estabilidad química y termomecánica en las condiciones de uso restringen la selección de posibles materiales a cerámicas refractarias, lo que exige el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación y conformado de los dispositivos.

Objeto

El presente trabajo, se centra en llevar a cabo la fabricación de muestras cerámicas eutécticas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. El interés de este eutéctico binario es doble, ya que se puede usar como material estructural a elevada temperatura pero el principal objetivo de análisis reside en las fuertes bandas de emisión que presenta, las cuales tras ser excitadas a elevadas temperaturas, permiten desempeñar la función de fuente de radiación. La alúmina (Al_2O_3), es la fase encargada de mejorar el comportamiento de las propiedades termoestructurales mecánicas, mientras que el granate de iterbio ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), actúa como fuente de radiación por ser un emisor selectivo.

El objetivo desarrollado en el presente trabajo es obtener muestras eutécticas para poder llevar a cabo su caracterización. Los eutécticos se procesan utilizando técnicas de fusión zonal asistida por láser que permiten el control microestructural a partir de los parámetros del procesado. Así, el uso de elevadas velocidades de crecimiento, permite la reducción del tamaño de las microestructuras eutécticas, permitiendo estudiar la dependencia que existe entre la velocidad a la cual se realiza la fusión zonal de las muestras y las propiedades mecánicas finales del material.

La caracterización a realizar sobre las muestras consiste en: estudio de la microestructura, medida de la dureza y tenacidad de fractura, obtención de su resistencia a la flexión y por último, estudio de emisión térmica.

Una vez explicados los objetivos del presente trabajo se va a describir la forma en la que queda estructurada la memoria del mismo. Ésta queda dividida en cinco capítulos, de los cuales, el primero es la introducción y los objetivos vistos anteriormente.

En el capítulo 2, se explica el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo la fabricación de las barras eutécticas. Dicho proceso está compuesto por cuatro fases que son: preparación de los polvos, preparación de los precursores, sinterización y procesado láser.

En el capítulo 3, se desarrolla un estudio de la microestructura presentada por la cerámica avanzada. En este capítulo se explica la preparación de las muestras para su observación con el microscopio electrónico y las características y defectos microestructurales que aparecen en las muestras procesadas a diferentes velocidades, así como la influencia de la velocidad de procesado en la microestructura.

En el capítulo 4, se lleva a cabo la caracterización mecánica del material estudiado, mediante un estudio de microdureza, tenacidad de fractura y resistencia a la flexión.

En el capítulo 5, se desarrolla el estudio de la emisión térmica de la cerámica eutéctica, estudiando su eficiencia para las aplicaciones deseadas.

Por último, el trabajo se cierra con las principales conclusiones obtenidas y los anexos correspondientes, para complementar la información de la presente memoria.

El presente estudio, queda enmarcado dentro del proyecto “Emisiones selectivas para convertidores termofotovoltaicos basados en microestructuras eutécticas”, financiado por el ministerio de Economía y Competitividad a través del programa de I+D+i orientado a los retos de la sociedad 2013.

2 Fabricación de las barras eutécticas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Para poder llevar a cabo la caracterización de la cerámica eutéctica se va a realizar el procesamiento de barras de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ utilizando el método de fusión por zona flotante mediante láser. Para poder realizar este proceso será necesario elaborar una serie de precursores. El método elegido para obtener dichos elementos, será la compactación isostática. Una vez obtenidos los precursores, éstos serán sometidos al procesamiento con láser para posteriormente analizar la dependencia de la microestructura y las propiedades mecánicas del material en función de la velocidad de procesamiento empleada.

2.1 Diagrama de fases del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

La cerámica avanzada estudiada corresponde a un sólido eutéctico del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Los eutécticos tienen la cualidad de desarrollar dos o más fases sólidas a partir de una única fase líquida. En la siguiente figura, se muestra el diagrama de fases de la cerámica eutéctica analizada, en el cual se producen tres eutécticos diferentes (E1, E2 y E3). De los tres, el interés del presente trabajo se centra en el tercero, que es un eutéctico binario que se forma a 1845°C y 81.5% de Al_2O_3 obteniendo como resultado dos fases sólidas de $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y Al_2O_3 . Con la elección de éste eutéctico, se pretende obtener como una de las fases del material la alúmina, aprovechando así su resistencia a la fluencia y su resistencia a la degradación a elevadas temperaturas.

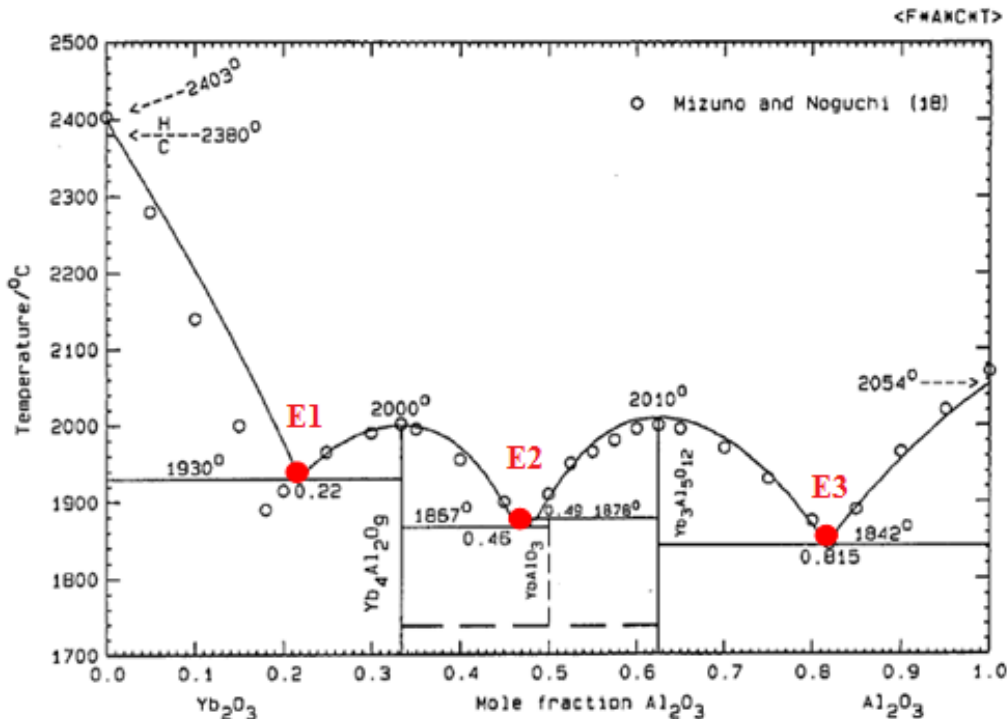


Figura 2.1: Diagrama de fases del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [3]

2.2 Fabricación de los precursores

2.2.1 Preparación de los polvos

El primer paso para poder obtener los precursores sobre los que posteriormente se producirá la fusión zonal, es la preparación de los polvos. Para ello se parte de polvos comerciales de Yb_2O_3 (99.99%) y Al_2O_3 (99.99%). La cantidad de muestra necesaria para la obtención de la cerámica eutéctica es de aproximadamente 10 gramos.

En la siguiente tabla, se muestran los porcentajes del eutéctico, los pesos moleculares de los polvos comerciales empleados y la cantidad en gramos necesaria para poder obtener la cantidad deseada.

	Composición eutéctica (% mol)	Peso molecular (g/mol)	% peso	Peso (g)
Al_2O_3	81.5	101.96	53.27	5.33
Yb_2O_3	18.5	394.08	46.73	4.67

Tabla 2.2.1: Datos de los polvos comerciales de Yb_2O_3 y Al_2O_3

Para llevar a cabo este proceso, se emplea una báscula (Sartorius – TE124S), en la cual se vierte el material con ayuda de una espátula. Antes de verter el material, se realiza el tarado de la báscula.

2.2.2 Compactación isostática

Una vez obtenidos los polvos de la muestra eutéctica, se procede a la obtención de los precursores, para lo cual se emplea una técnica de conformado en seco: la compactación isostática.

La compactación isostática es un método basado en la aplicación de una presión uniforme en todas las direcciones, mediante la compresión de un fluido. Así, se compactan los polvos encerrados en un contenedor flexible, sellado y sumergido en un recipiente lleno de un fluido a temperatura ambiente. Con este proceso se obtiene una pieza en verde con la forma deseada y con una mayor consistencia, la cual hace posible su manipulación. Se evitan así problemas frecuentes de otros métodos de compactación en frío como son la falta de uniformidad que se da en el prensado unidireccional o la posible contaminación por lubricantes de la pared de la matriz en el moldeado.

Para llevar a cabo la compactación isostática se sigue el siguiente procedimiento: En primer lugar, se coloca parte de la mezcla en un mortero de ágata y se añaden cuatro gotas de aglutinante alcohol de polivinilo (PVA). Tras homogeneizar los polvos durante unos minutos y con ayuda de un embudo, se comienza a verter el material en tubos cilíndricos de látex. Es de vital importancia mantener la muestra en vertical, para lo que se emplea un casquillo metálico, el cual se coloca sobre el tubo, dotándole de rigidez e impidiendo su deformación. Para evitar que el material se salga, se emplean unos tapones metálicos, los cuales se recubren con teflón y bridas de plástico.

Una vez realizado este proceso, se introduce la muestra en una prensa isostática, concretamente en una MEGA KS-15, donde se someterá al material a una presión de 200 MPa. Se debe esperar un tiempo de tres minutos antes de retirar la presión lentamente. Una vez retirada la presión, se obtiene de nuevo el componente y se procede a la retirada de las bridas y el tubo en el que estas iban colocadas. El precursor ya compactado se extraerá con ayuda de un punzón, siendo el diámetro obtenido de la muestra en verde de aproximadamente 2.5 mm.

En la siguiente figura se puede observar el resultado del proceso descrito anteriormente:



Figura 2.2.2: Barras eutécticas obtenidas tras el proceso de prensado isostático

2.2.3 Sinterización

La sinterización es un proceso de densificación en el cual la muestra es sometida a elevadas temperaturas, produciéndose así la difusión de los iones y la disminución de la porosidad. En la realización de la sinterización, es muy importante que las temperaturas alcanzadas nunca superen las temperaturas de fusión del material. Para llevar a cabo dicho proceso, se emplea un horno (Hobersal, MOD XG8-16).

El proceso de sinterizado queda dividido en tres etapas: primero, se somete a la muestra a una temperatura de 1500 °C, la cual se alcanza progresivamente a una velocidad de 3°C/min. Cuando se alcanza dicho valor, la muestra permanece en esas condiciones durante 12 horas. Una vez transcurrido dicho periodo de tiempo, se lleva a cabo la disminución de la temperatura a una velocidad de 5°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. En la siguiente figura se muestra gráficamente lo anteriormente explicado:

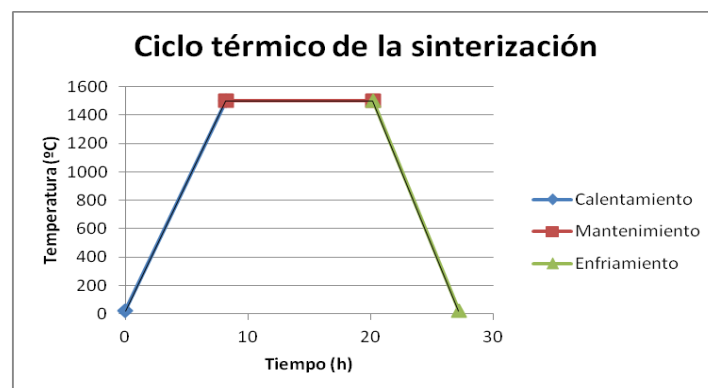


Figura 2.2.3: Ciclo térmico del sinterizado

2.3 Procesado por fusión por zona flotante con láser

El último proceso que compone la fabricación de las barras eutécticas es la fusión zonal flotante con láser. En esta etapa se realiza el procesamiento de las muestras anteriormente sinterizadas a cinco velocidades diferentes: 25 mm/h, 50 mm/h, 100 mm/h, 350 mm/h y 750 mm/h.

La técnica de fusión zonal con láser se basa en la formación de un fundido de pequeño tamaño sostenido por tensión superficial entre dos cilindros sólidos (precursor y semilla) que se desplaza a lo largo del precursor dando lugar a un cilindro solidificado direccionalmente. El diseño de la instalación permite focalizar el haz láser produciendo un calentamiento localizado con gradientes térmicos muy pronunciados entre el fundido y el sólido [4].

A continuación se va a mostrar una figura que recoge de forma gráfica la información anteriormente explicada:

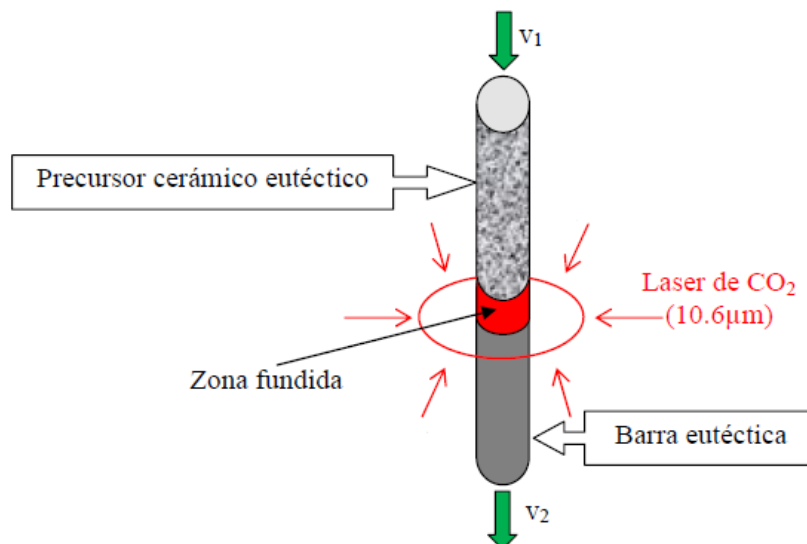


Figura 2.3-1: Esquema del proceso de solidificación direccional por fusión con láser [5]

Para llevar a cabo la fusión zonal, se emplea un láser de CO_2 (Blade- 600, Electronic Engineering) de onda continua. La longitud de onda de emisión de dicho láser es de $10.6 \mu\text{m}$ y la potencia máxima que puede llegar a alcanzar es de 600 W. En el presente trabajo, para conseguir la fusión de la cerámica se emplean potencias comprendidas entre los 40 y 60 W.

La instalación no solo se compone de un láser, sino que también está constituida por una cámara de crecimiento. Dentro de dicha cámara se encuentran dos ejes en los cuales se colocan dos mordazas, que son las encargadas de mantener sujeta la muestra en el crecimiento. En una de ellas se coloca un pequeño trozo de muestra sinterizada, a la cual se le denomina semilla, y en la otra va el precursor que se desea procesar. Es muy importante que cuando estén colocados la semilla y el precursor, haya una alineación perfecta entre ambos, para realizar el mejor crecimiento posible.

En el interior de la cámara de crecimiento, se encuentra colocado un sistema óptico formado por tres elementos de cobre sobre los que se ha aplicado un recubrimiento de oro. Los elementos que componen el sistema óptico son: un espejo con forma cónica (el cual tiene a su alrededor un espejo coaxial de mayor diámetro), un espejo plano y un espejo parabólico. Cuando el haz del láser incide sobre el espejo cónico, éste se transforma en un anillo, el cual se focaliza alrededor de la fibra y produce su fusión.

La cámara se encuentra perfectamente sellada y de esta forma ofrece la posibilidad de emplear distintas atmósferas de crecimiento. En el presente análisis, se va a emplear una atmósfera de nitrógeno en lugar de aire, con una sobrepresión de 0.2 bares sobre la presión atmosférica, ya que ha quedado demostrado que la presencia de poros en las muestras procesadas en esta atmósfera es mucho menor [6]. Así mismo, cuanto menor es el diámetro de la muestra procesada, menor es la probabilidad de aparición de poros [6] por ello, antes de realizar el crecimiento final, se realizan dos estiramientos con el objetivo de disminuir la sección del precursor. Los estiramientos se llevan a cabo programando diferentes velocidades de las dos mordazas, a las cuales se les aplica también una contrarrotación para asegurar la fusión completa de la sección. Una vez realizados los estiramientos, se procede a realizar el procesamiento final, en el cual se elimina la contrarrotación para evitar posibles inhomogeneidades.

A continuación, se muestra una imagen de una de las muestras crecidas y procesadas mediante la fusión zonal con láser. En ella se puede apreciar la disminución de diámetro y el aumento de longitud sufrida. El diámetro final de las muestras tras este proceso, es de aproximadamente 1 mm.



Figura 2.3-2: Muestra procesada con el láser de CO_2 a 750 mm/h

3 Estudio de la microestructura del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

En las cerámicas eutécticas, existe una dependencia entre la velocidad de solidificación y el tamaño de las fases obtenido. Si aumenta dicha velocidad, el tiempo para que se produzca la difusión disminuye y por lo tanto las fases pasan a tener un tamaño menor. Debido a la importancia de dicha dependencia, se va a llevar a cabo el estudio de la microestructura de las muestras procesadas por láser a distintas velocidades.

Para llevar a cabo la observación de la microestructura de los cortes tanto longitudinales como transversales, se han empleado dos microscopios electrónicos de barrido, ya que las fases tienen dimensiones submicrométricas y por lo tanto, con un microscopio óptico, no siempre se podría llevar a cabo.

El primero de ellos es un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo 6400, Jeol, el cual posee un poder resolutivo de unos 3.5 nm. El segundo, es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo Carl Zeiss MERLIN, con un poder resolutivo de unos 0.8 nm. Ambos tienen un funcionamiento similar pero se diferencian en la forma de producir el haz de electrones. El primero de ellos, emplea la termoionización de un filamento de tungsteno para llevarlo a cabo, mientras que el segundo, lo hace utilizando una emisión de campo de punta caliente. Los dos permiten trabajar con diferentes tipos de electrones, como son por ejemplo los secundarios o los electrones de rayos X, pero para el presente análisis se han empleado los electrones retrodispersados. Estos electrones inciden en la muestra y son retrodispersados a través de la superficie, presentando una fuerte dependencia del número atómico. Las fases más ligeras, es decir, las que presentan una menor intensidad de electrones, aparecen en un color más oscuro que las fases pesadas.

Gracias al FESEM, se ha podido llevar a cabo también la determinación de la composición química a partir de EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), empleando rayos X característicos del material.

3.1 Preparación de la muestra

Para poder llevar a cabo la observación de la microestructura, en primer lugar se realiza un portamuestras de latón, donde irán colocados todos los cortes longitudinales y transversales de las cinco velocidades a las cuales se han procesado las muestras. Una vez obtenido, se realiza sobre él un empastillado con resina epoxi para fijar las muestras y se deja curar 48 horas. Transcurrido este tiempo, se lleva a cabo la etapa del desbaste mediante papeles de SiC de diferentes tamaños. Terminado el desbaste se procede al pulido empleando paños con abrasivo, los cuales contienen partículas de diamante de tamaño micrométrico. Se comienza con un tamaño de partícula de 3 μm y finalmente se emplea uno de $\frac{1}{4}$ de μm . En este proceso lo que se consigue es eliminar las rayas del proceso anterior. Por último, se limpia la muestra eutéctica mediante ultrasonidos y se coloca sobre ella, por no ser conductora, una capa de carbono mediante evaporación en vacío.

En el Anexo 1, se muestra clara y detalladamente cómo se ha realizado cada una de las etapas necesarias para la confección del portamuestras.

3.2 Observación de la microestructura

Se ha llevado a cabo el análisis de la microestructura para cinco velocidades de procesamiento diferentes. Las velocidades empleadas son: 25 mm/h, 50 mm/h, 100 mm/h, 350 mm/h y 750 mm/h.

Las figuras 3.2-1 y 3.2-2, presentan vistas generales de los cortes transversales y longitudinales de las muestras procesadas a 25 mm/h y 100 mm/h. En ellas se puede apreciar como el eutéctico presenta una gran homogeneidad y carece de defectos microestructurales como podrían ser grietas o poros.

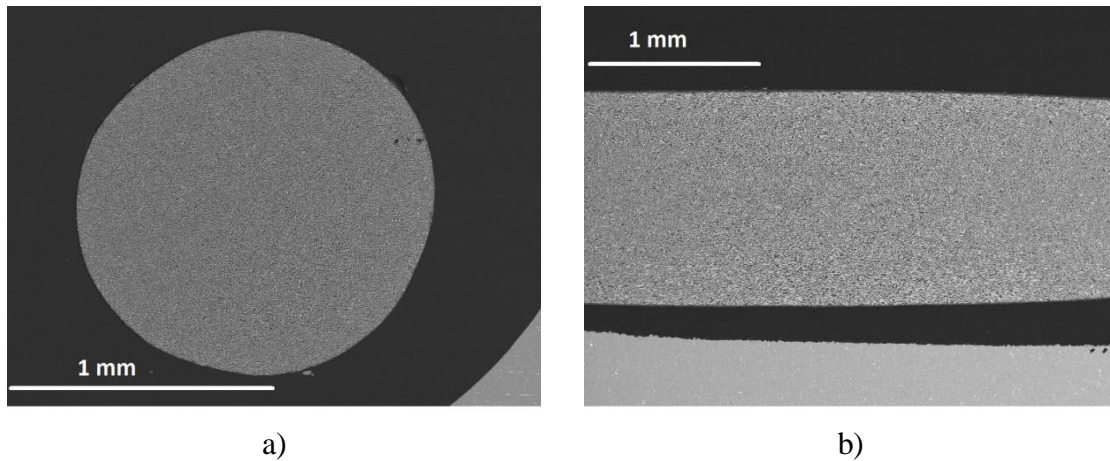


Figura 3.2-1: Micrografía de los cortes transversal (a) y longitudinal (b) de la muestra crecida a 25 mm/h

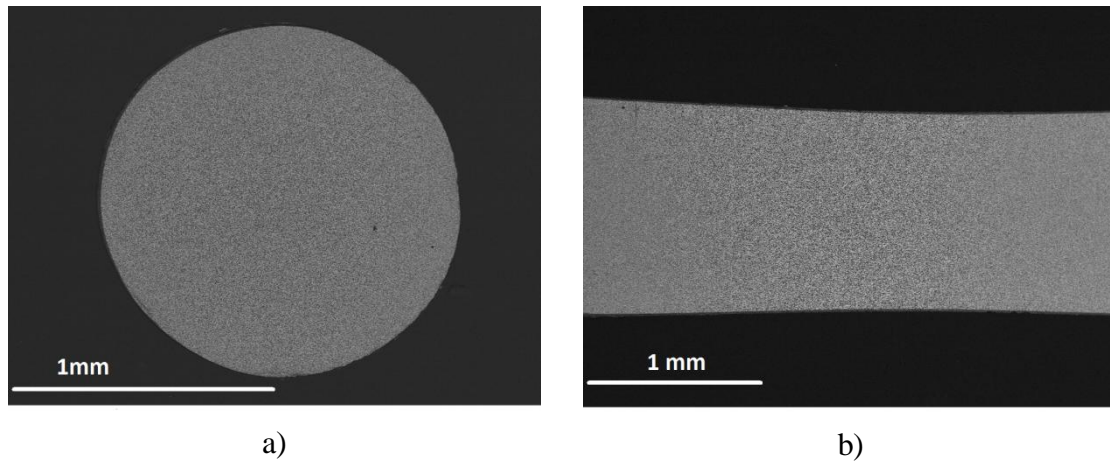


Figura 3.2-2: Micrografía de los cortes transversal a) y longitudinal b) de la muestra crecida a 100 mm/h

En la muestra procesada a 50 mm/h, si aparece un defecto microestructural, en este caso es una banda, la cual es debida a un engrosamiento de las fases eutécticas que siguen el frente de solidificación. Dicho defecto es consecuencia de alguna inestabilidad producida durante el fundido.

En la figura 3.2-3, se puede observar la anomalía explicada anteriormente:

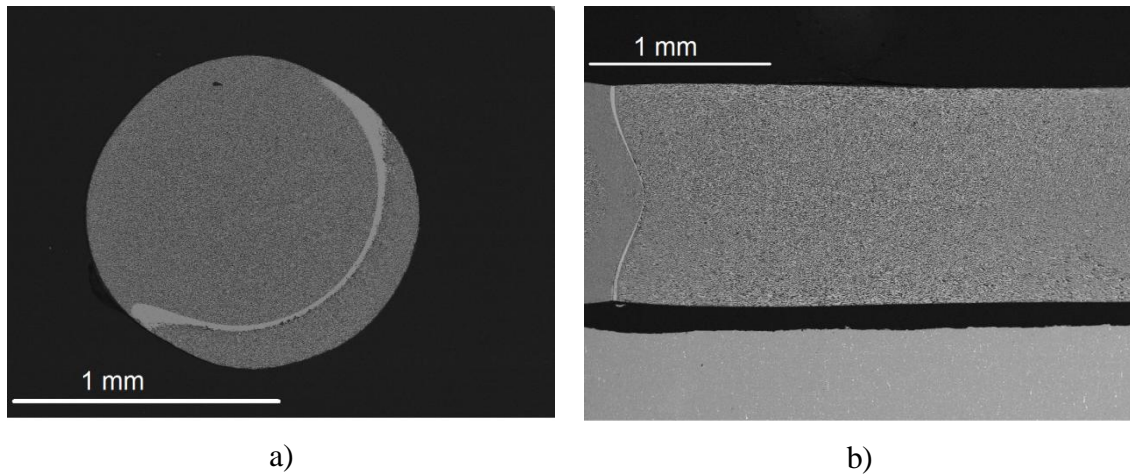


Figura 3.2-3: Banda en la sección transversal a) y longitudinal b) de la muestra procesada a 50 mm/h

Al llevar a cabo la observación de las muestras procesadas a la mayor velocidad, se puede observar la aparición de una serie de poros. Es lógico que la aparición de estos defectos microestructurales se produzca en las muestras crecidas a mayor velocidad, ya que al realizar el proceso más rápidamente, el tiempo no es suficiente para que las burbujas que se encuentran en el fundido puedan escapar. Debido a la rapidez del proceso, dichas burbujas quedan atrapadas en el interior al solidificar. Estos defectos microestructurales se muestran en la siguiente figura:

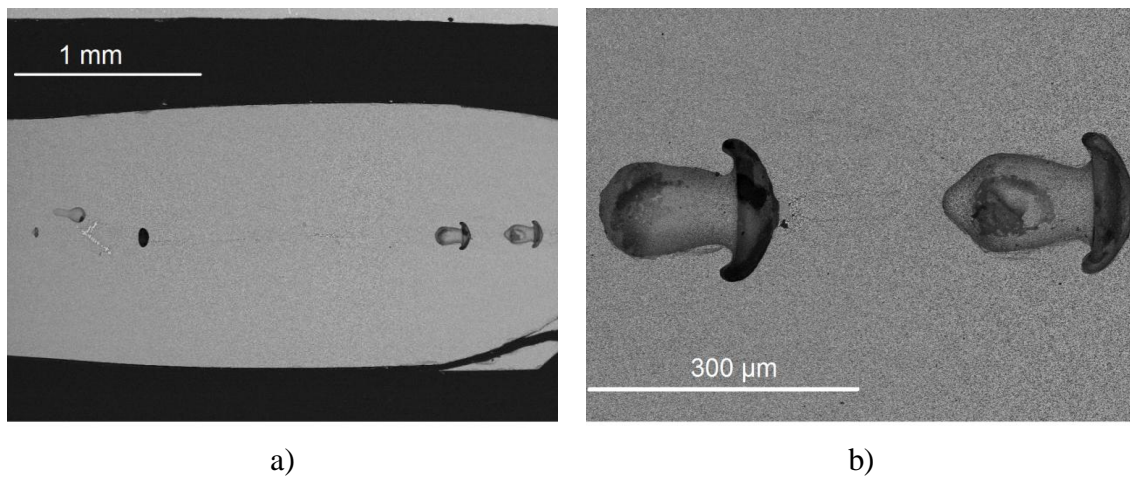


Figura 3.2-4: Poros observados en la muestra crecida a 750 mm/h.
a) Vista general de la sección longitudinal y b) detalle de los poros en dicha sección

La figura 3.2-5 presenta micrografías con detalle de la microestructura de las muestras procesadas a 25 mm/h y 750 mm/h:

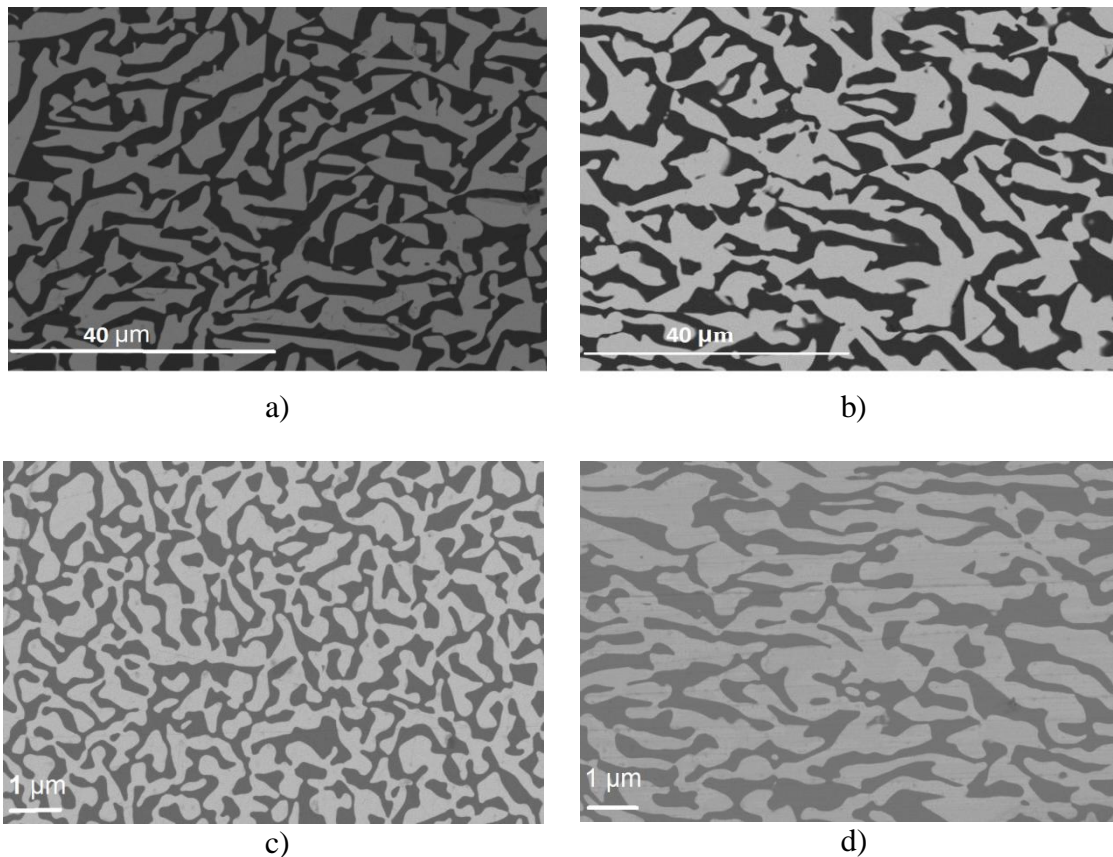


Figura 3.2-5: Micrografías de la microestructura para diferentes velocidades de procesado: a) Corte transversal de 25 mm/h, b) corte longitudinal de 25 mm/h, c) corte transversal de 750 mm/h y d) corte longitudinal de 750 mm/h

La microestructura que se observa para el eutéctico es una microestructura irregular e interpenetrada tridimensionalmente de las dos fases eutécticas, conocida también por el nombre de Chinese Script. Las fases negras (las más ligeras) son de Al_2O_3 mientras que las fases blancas representan el porcentaje de $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ambas identificadas por EDX.

Tanto en los cortes longitudinales como en los transversales, se puede apreciar una morfología muy homogénea con las dos fases claramente diferenciadas. En las muestras longitudinales, se observa la orientación de la microestructura en la dirección en la cual se ha llevado a cabo el crecimiento.

Haciendo referencia a los cortes transversales, en la muestra procesada a la menor de las velocidades, se puede apreciar un fenómeno característico de estos eutécticos: el facetado. El facetado es la solidificación a lo largo de un determinado plano cristalino debido a que al menos una de las fases (en este caso Al_2O_3), tiene una elevada entropía de fusión [1]. Este fenómeno se hace menos apreciable conforme la velocidad de crecimiento aumenta. Se observa así mismo, una fuerte disminución del tamaño de las fases a medida que la velocidad de procesado de las muestras aumenta. Las muestras de 25 mm/h tienen un tamaño en torno a 2-3 µm mientras que las procesadas a 750 mm/h unos 0.3 µm.

En la figura 3.2-6, se observa el fuerte afinamiento que sufre la microestructura cuando se aumenta la velocidad de procesado:

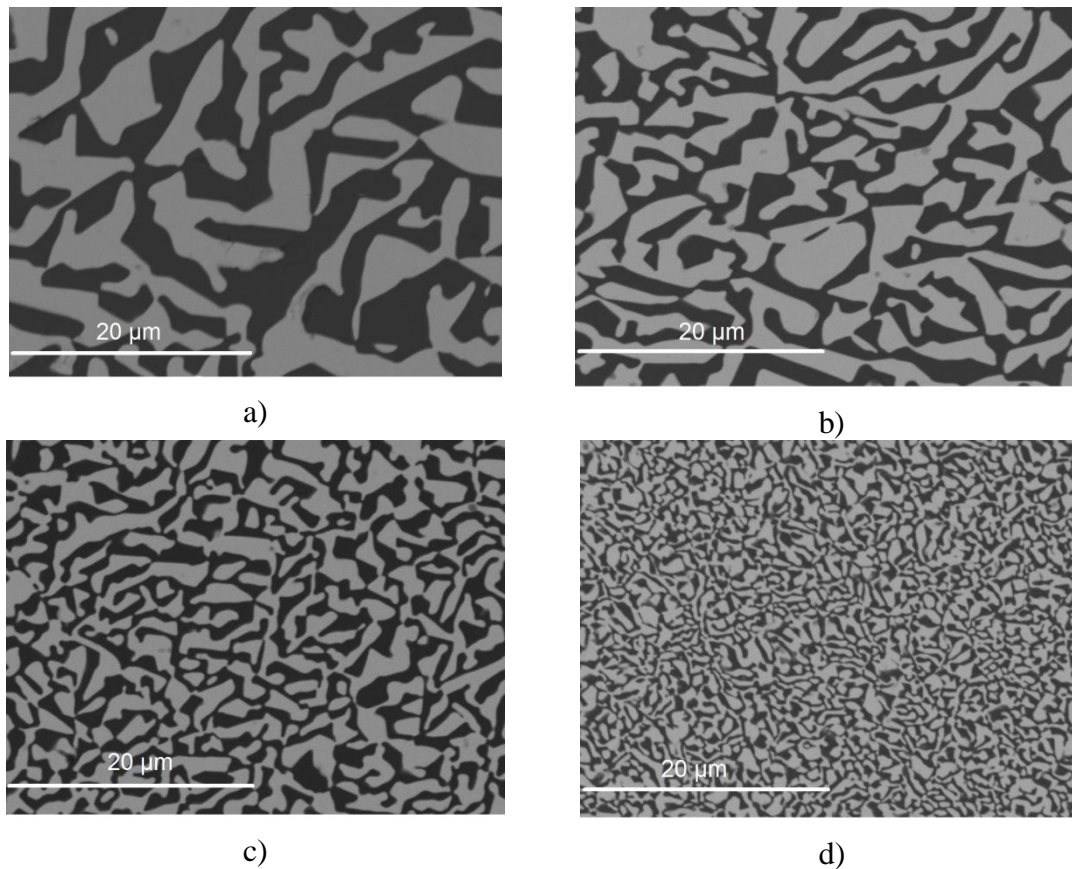


Figura 3.2-6: Micrografías correspondientes a las secciones transversales de las muestras procesadas a: a) 25 mm/h b) 50 mm/h c) 100 mm/h d) 350 mm/h

Para cuantificar la microestructura, se lleva a cabo la medida del interespaciado y la determinación de la fracción volumétrica de ambas fases. Estos parámetros se han estimado con ayuda del programa Gatan Digital – Micrograph.

El resultado obtenido en la determinación de la fracción volumétrica a partir de las micrografías, es prácticamente idéntico al obtenido de forma analítica mediante la composición eutéctica. Se puede afirmar que hay una independencia de éste parámetro con la velocidad de crecimiento. El resultado obtenido es el siguiente:

	Composición eutéctica	Micrografías				
		25 mm/h	50 mm/h	100 mm/h	350 mm/h	750 mm/h
% Volumen Al_2O_3	44.25	47.07	44.86	46.61	45.56	41.82
% Volumen $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	56.61	52.93	55.14	53.39	54.44	58.18

Tabla 3.2-1: Determinación de la fracción volumétrica para las distintas velocidades

En la siguiente tabla, se recogen los datos obtenidos para el interespaciado tanto en el centro de la sección como en la periferia de la muestra, estudiando así la homogeneidad de la misma:

Velocidad (mm/h)	λ centro (μm)	λ periferia (μm)
25	4.51 ± 0.59	4.04 ± 0.67
50	2.97 ± 0.31	3.41 ± 0.53
100	1.98 ± 0.27	1.89 ± 0.23
350	0.86 ± 0.13	0.91 ± 0.14
750	0.53 ± 0.04	0.59 ± 0.06

Tabla 3.2-2: Interspaciado, λ , en el centro y la periferia de la muestra procesadas

Los valores obtenidos en el centro y en la periferia son muy similares y a medida que la velocidad de procesamiento (v) aumenta, el interespaciado (λ) se hace menor, existiendo entre ellas una dependencia cuadrática. La relación que une ambos parámetros, conocida como Ley de Hunt - Jackson [7] se muestra a continuación:

$$\lambda^2 \cdot v = C$$

Una vez conocida la relación entre los parámetros, se va a representar el interespaciado de las fases (λ), frente a la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de crecimiento. Al ajustar la gráfica, se obtiene un ajuste lineal en el cual, la pendiente de la recta, se corresponde con el valor del parámetro $C^{1/2}$, el cual depende de varios factores entre los cuales se encuentra por ejemplo el coeficiente de difusión y la composición de las fases eutécticas. El conocimiento de dicho parámetro es muy útil, ya que permite predecir cuál va a ser el tamaño de interespaciado, cuando se conoce la velocidad de procesamiento. El valor obtenido es $C = 127.19 \mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$, el cual es muy similar a los ya analizados para otras cerámicas eutécticas más estudiadas como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [8], donde el valor obtenido para C es de $100 \mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$.

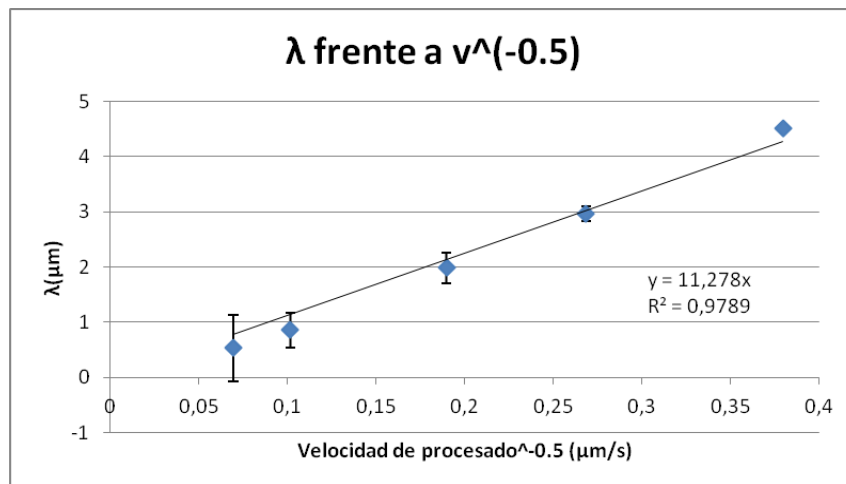


Figura 3.2-7: Dependencia del interespaciado frente a la velocidad de procesamiento

En el Anexo 2, se muestra como se ha obtenido la fracción volumétrica y el interespaciado de las fases mediante el programa Digital-Micrograph.

4 Caracterización mecánica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Una vez realizada la fabricación de las barras eutécticas y el consiguiente estudio de la microestructura, se va a realizar la caracterización mecánica de la cerámica eutéctica analizada. Para ello, se va a realizar el estudio de las siguientes propiedades mecánicas: microdureza, tenacidad de fractura y resistencia a la flexión.

4.1 Estudio de la microdureza

Debido a la fragilidad de la cerámica eutéctica, resulta inviable realizar un estudio de dureza sobre las muestras, ya que la aplicación de una carga demasiado elevada, podría dañarla. Por ello, se opta por realizar los ensayos con una carga inferior a 9.8 N, concretamente 4.9 N, llevando a cabo así un análisis de microdureza.

El método elegido para llevar a cabo los ensayos de microdureza es el método Vickers. Este método se caracteriza por emplear una pirámide cuadrangular de diamante, cuyas caras opuestas forman un ángulo de 136° , como penetrador. Para llevar a cabo los ensayos, se ha empleado un microdurómetro Vickers modelo Matsuzawa MXT70. La realización de los ensayos se lleva a cabo según lo estipulado en la norma Standard Test Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (C 1327-99). Siguiendo dicha norma, al tratarse de una cerámica avanzada compuesta por más de una fase, será necesaria la realización de al menos diez indentaciones aceptables sobre cada una de las muestras, para obtener un valor de microdureza válido.

Se deben considerar varios aspectos más en la realización de estos ensayos, entre los que destacan el tiempo de espera tras la aplicación de la carga y la distancia mínima entre cada uno de los ensayos de la misma muestra. Desde que el penetrador comience a actuar, se espera un tiempo de 15 segundos. En la siguiente figura, se hace referencia a la distancia mínima que debe guardarse entre cada una de las indentaciones para que la medida final de microdureza obtenida, se pueda considerar aceptable:

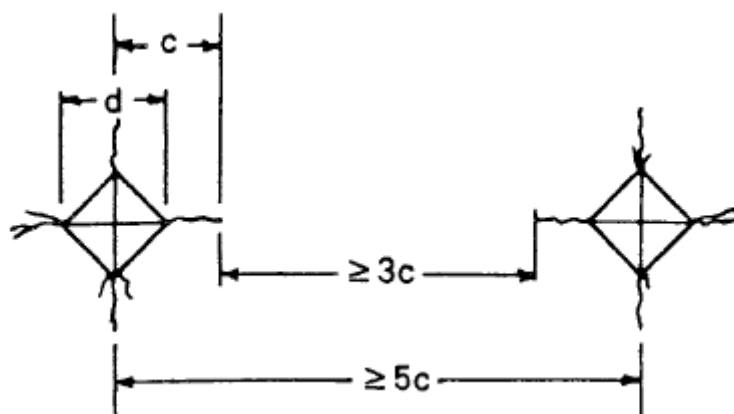


Figura 4.1-1: Distancia mínima entre las indentaciones de una misma muestra para considerar válida la medida de microdureza obtenida (C 1327-99).

Para poder obtener el valor de la microdureza, se aplica la expresión que nos indica la norma nombrada anteriormente y que se muestra a continuación:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

Donde P representa la carga aplicada en kgf y d, el valor medio en mm de las dos diagonales medidas en la huella.

En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos tras realizar los ensayos pertinentes, donde el error se obtiene mediante la fórmula de la desviación estándar:

Velocidad (mm/h)	HV (GPa)
25	13.19 ± 0.95
50	14.93 ± 1.00
100	14.88 ± 0.79
350	15.82 ± 0.89
750	15.13 ± 0.45

Tabla 4.1-1: Valores de microdureza obtenidos para las cinco velocidades de procesamiento

En el Anexo 3, se presentan los valores medidos sobre las indentaciones y los datos obtenidos para las diferentes muestras ensayadas.

Una vez obtenidos los valores de microdureza, se van a representar frente a la velocidad de procesamiento, observando un comportamiento bastante similar para todas las velocidades:

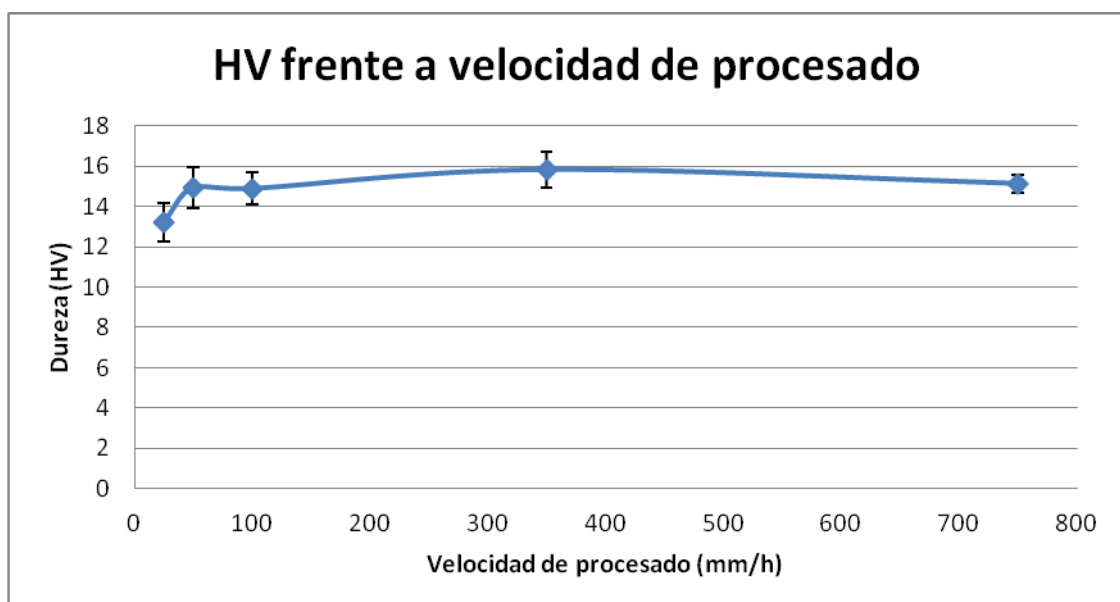


Figura 4.1-2: Representación de la dureza frente a la velocidad de crecimiento

Se puede apreciar como el menor valor de dureza se obtiene para la velocidad de procesamiento más baja. Esto es debido a que al crecer la muestra a una velocidad más lenta, se obtiene una microestructura de mayor tamaño y por ello, existirán menos interfases que dificulten la deformación plástica.

A continuación, se van a mostrar algunas micrografías de las indentaciones realizadas sobre las muestras procesadas a diferentes velocidades. Como se puede apreciar, la observación de la huella del ensayo de microdureza, es más compleja en las muestras procesadas a una velocidad menor, ya que en ellas, el tamaño de las fases es más grande.

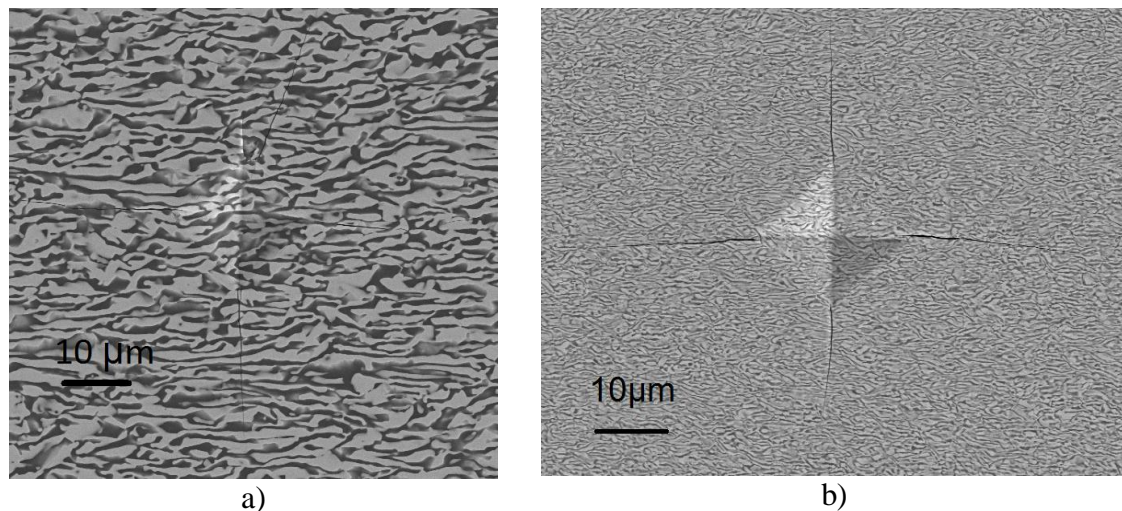


Figura 4.1-3: Indentaciones realizadas sobre muestras procesadas a a) 100 mm/h y b) 750 mm/h

4.2 Estudio de la tenacidad de fractura

La tenacidad de fractura es la medida de la resistencia del material a la fractura frágil cuando ya existe una grieta. La medida de esta propiedad mecánica se va a realizar a partir del ensayo Vickers con el cual se ha llevado a cabo la medida de la microdureza. El estudio de dicha propiedad será de gran importancia debido a que, al tratarse de un material cerámico, tiene como inconveniente la fragilidad.

Para llevar a cabo la medida de esta propiedad mecánica, se realiza la medida de las grietas superficiales que aparecen en las indentaciones tras realizar el ensayo de microdureza Vickers. Para ello, es necesario llevar a cabo la medida de las dos diagonales y las cuatro grietas que parten de las esquinas de la huella cuadrangular. En el Anexo 3, se muestra un esquema de todas estas medidas así como los datos obtenidos para todos los ensayos de las cinco velocidades de procesamiento.

El método elegido para llevar a cabo la medida de la tenacidad de fractura presenta como ventaja la poca preparación previa que necesitan las muestras y la pequeña cantidad de material que se necesita para realizarlo. Por el contrario, presenta un inconveniente a tener en cuenta, y es su dependencia con el observador que lleva a cabo el estudio, ya que no siempre es fácil observar el final de cada una de las grietas y hay que tener una gran precisión para tomar las referencias oportunas en cada una de las medidas, evitando así obtener un elevado error.

En la siguiente figura, se van a mostrar diferentes micrografías de las grietas que se producen sobre las muestras para explicar el comportamiento de éstas:

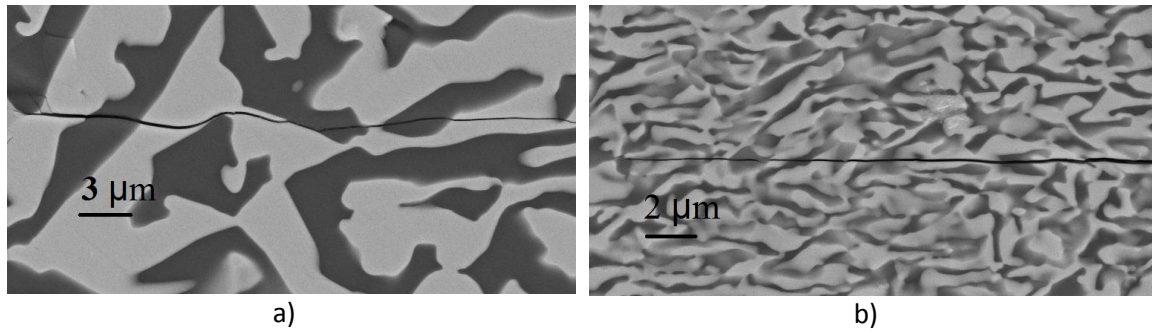


Figura 4.2-2: Propagación de las grietas del ensayo Vickers de muestras procesadas a una velocidad de a) 25 mm/h y b) 350 mm/h

Atendiendo a la figura anterior, se puede apreciar que las grietas formadas en las muestras se propagan rectas y transgranularmente atravesando las interfases. En las muestras crecidas a 25 mm/h, en ocasiones, se puede apreciar como la grieta sufre una deflexión al llegar al borde de la fase, que puede dar lugar a una mejora en la tenacidad de fractura.

Si analizamos la geometría que se puede dar debajo de las huellas, se pueden diferenciar dos tipos diferentes: geometrías radiales o de Palmqvist y geometrías media - radial o semicirculares. En la siguiente figura se muestran gráficamente los dos posibles tipos de geometría:

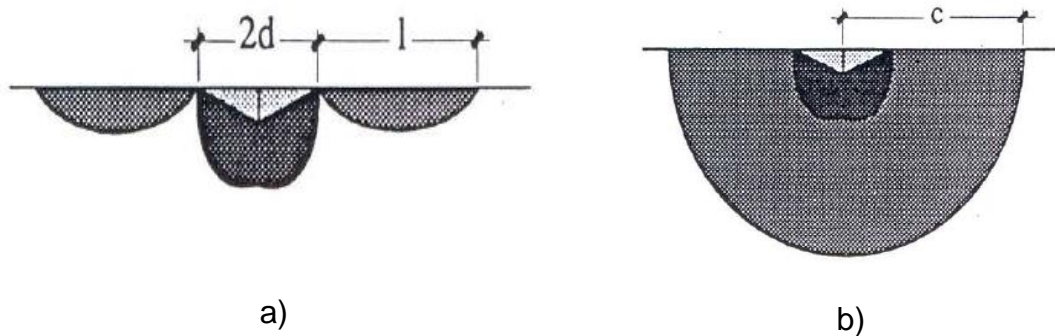


Figura 4.2-3: Tipos de geometría tras realizar la indentación: a) geometría radial o de Palmqvist y b) geometría media-radial o semicircunferencial [9]

Para saber el tipo de geometría en las grietas de las muestras analizadas, se emplea el siguiente criterio [9]:

$$\begin{cases} \text{si } \frac{c}{d} \leq 2.5 & \text{la grieta será de tipo Palmqvist} \\ \text{si } \frac{c}{d} > 2.5 & \text{la grieta será de media - radial} \end{cases}$$

En el presente estudio, todas las grietas cumplen el criterio medio-radial, por lo tanto la expresión mediante la cual se va a obtener la tenacidad de fractura se muestra a continuación [10]:

$$K_{IC} = 0.016 * \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

Donde HV es la dureza Vickers, E el módulo de Young (340 GPa para la cerámica analizada [13]) y P, la carga aplicada.

Mediante la medida de las cuatro grietas que parten de las esquinas de la huella obtenida en el ensayo de microdureza, se calcula la tenacidad de fractura (K_{IC}) para diferentes configuraciones. En primer lugar se obtiene el valor de dicha propiedad mecánica teniendo en cuenta las cuatro grietas que parten de la huella. A continuación, se calcula $K_{IC //}$ utilizando las dos grietas paralelas a la dirección de crecimiento de las fases y $K_{IC \perp}$ empleando las dos grietas que se forman perpendicularmente a dicha dirección. En la siguiente tabla, se presentan los valores obtenidos de tenacidad de fractura donde la segunda columna, representa la media de la relación c/d, de cada una de las diez medidas para cada una de las cinco velocidades de procesado:

Velocidad (mm/h)	c/d	K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{m}$)	$K_{IC //}$ ($\text{MPa}\sqrt{m}$)	$K_{IC \perp}$ ($\text{MPa}\sqrt{m}$)
25	2.61	2.06 ± 0.42	2.36 ± 0.82	1.93 ± 0.45
50	3.17	1.55 ± 0.22	1.41 ± 0.33	1.77 ± 0.18
100	2.89	1.78 ± 0.26	1.80 ± 0.26	1.78 ± 0.27
350	3.08	1.63 ± 0.18	1.74 ± 0.18	1.53 ± 0.12
750	2.59	2.08 ± 0.21	1.84 ± 0.21	2.41 ± 0.24

Tabla 4.2: Datos obtenidos de tenacidad de fractura

Una vez obtenidos los valores de tenacidad de fractura, se van a representar en función de la velocidad de procesado, para comprobar si hay alguna dependencia de la dirección de crecimiento de las fases.

Como se puede apreciar en la figura 4.2-4, no se observan diferencias significativas ni con el cambio de la velocidad de procesado ni con la dirección de las grietas, ya que la tendencia de las tres gráficas es muy similar, lo que es coherente con la propagación recta y transgranular de la grieta.

Una vez conocidos los valores de tenacidad de fractura para la cerámica analizada, se van a comparar estos valores con los de otras cerámicas eutécticas. Se conocían datos de tenacidad de fractura para la cerámica $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, la cual presenta valores de $1.9 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [11]. Se puede apreciar como los valores de tenacidad de fractura obtenidos para las dos cerámicas eutécticas son muy similares.

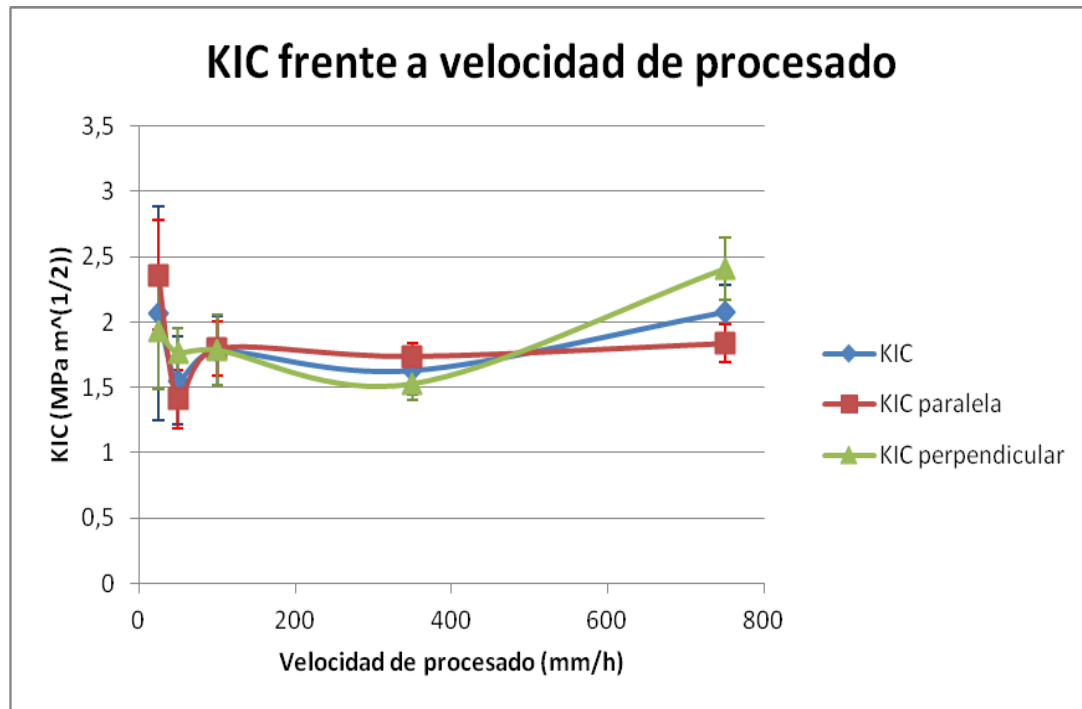


Figura 4.2-4: Tenacidad de fractura frente a la velocidad de procesamiento

4.3 Estudio de la resistencia a la flexión

Para terminar la caracterización mecánica de la cerámica avanzada, se lleva a cabo el estudio de la resistencia a flexión que presentan las muestras procesadas a diferentes velocidades. Para ello, se realizan ensayos de flexión siguiendo el método de los tres puntos, el cual se muestra representado en la siguiente figura:

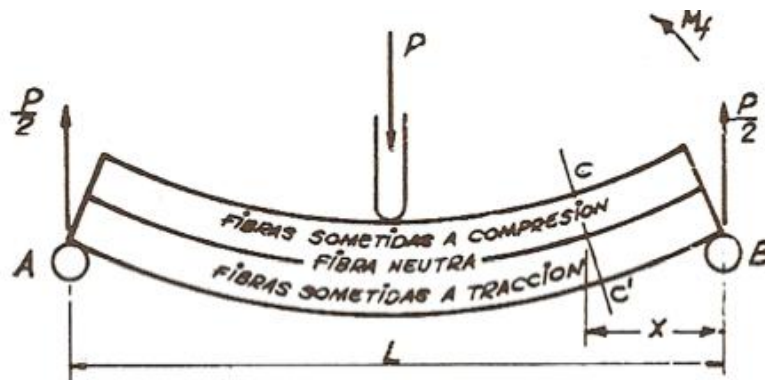


Figura 4.3-1: Esquema del ensayo a flexión a tres puntos [12]

Como se puede apreciar en la figura anterior, durante la realización del ensayo, la parte superior de la muestra se encuentra sometida a compresión, mientras que la zona inferior, se encuentra traccionada. Entre ellas, se encuentra la denominada fibra neutra, que es aquella que no experimenta deformación ni a tracción ni a compresión.

Para llevar a cabo los ensayos de flexión, se emplea una máquina universal Instron 5565. A continuación, se muestra la metodología de los ensayos de flexión por tres puntos:

Se dispone de dos rodillos separados una distancia fija de 10 mm, en los cuales se apoyan los dos extremos de la muestra a ensayar. Al tener esta longitud, las muestras procesadas, deberán tener al menos una longitud de 15 mm para realizar el ensayo de forma satisfactoria. En el punto central de la muestra es donde se aplica la carga del ensayo, pudiéndose emplear diferentes velocidades de avance. Para el presente estudio, se ha empleado una velocidad de 30 $\mu\text{m}/\text{min}$ aplicada progresivamente hasta alcanzar la carga a la cual se produce la fractura.

En la siguiente figura se muestra la curva carga – desplazamiento para una muestra procesada a 750 mm/h, en la cual se observa el comportamiento frágil típico de las cerámicas, las cuales rompen sin que se produzca deformación plástica:

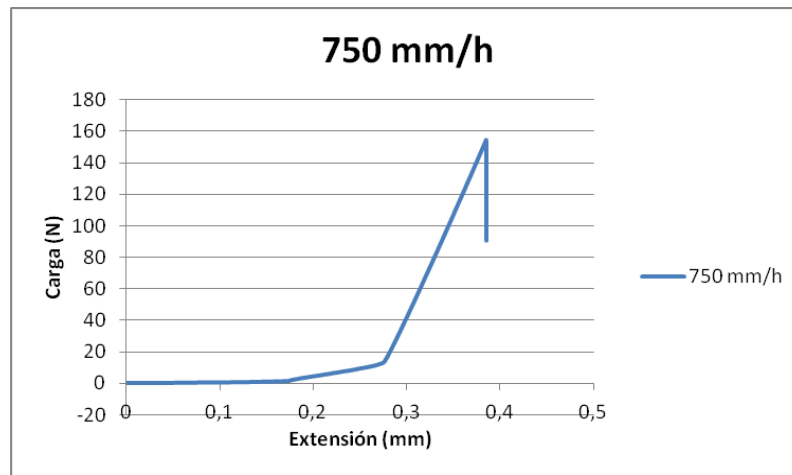


Figura 4.3-2: Curva carga – desplazamiento del ensayo de flexión de una muestra procesada a 750 mm/h

El cálculo de la resistencia a la flexión para las muestras analizadas, se lleva a cabo con la siguiente expresión [12]:

$$\sigma_f = 8 \frac{PL}{\pi d^3}$$

Donde d es el diámetro de la barra ensayada, P la carga aplicada y L la distancia entre los dos apoyos.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos, con su correspondiente error calculado mediante la desviación estándar, para las tres velocidades analizadas. Para la velocidad de procesamiento de 25 mm/h, se han realizado 7 ensayos, para la velocidad de 350 mm/h, 5 y para la mayor velocidad, 750 mm/h, se han llevado a cabo 7.

Velocidad de procesamiento (mm/h)	25 mm/h	350 mm/h	750 mm/h
σ_{fluencia} (GPa)	0.95 ± 0.17	1.82 ± 0.18	3.83 ± 0.64

Tabla 4.3: Resistencia a la flexión para las tres velocidades de procesamiento estudiadas

Con los resultados expuestos, se puede observar la existencia de una fuerte dependencia entre la resistencia a la flexión y la velocidad de procesado, siendo la resistencia mayor, cuanto más rápido se lleva a cabo el procesado. A continuación se van a comparar los resultados obtenidos con los de otras cerámicas avanzadas. Para la cerámica eutéctica $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, los valores conocidos de resistencia a la flexión son: 0.9 GPa para una velocidad de 25 mm/h, 1.6 para 350 mm/h y 2.7 GPa para 750 mm/h [11]. Para el caso de la cerámica $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, los valores son más pequeños: 0.6 GPa para 25mm/h, 1.2 GPa para 350 mm/h y 1.9 GPa para 750 mm/h [13].

De esta forma, se puede observar que para la cerámica analizada, se obtienen valores de resistencia a la flexión mayores que los obtenidos para otras cerámicas más estudiadas. Esta dependencia, se puede observar de forma gráfica en la siguiente figura:

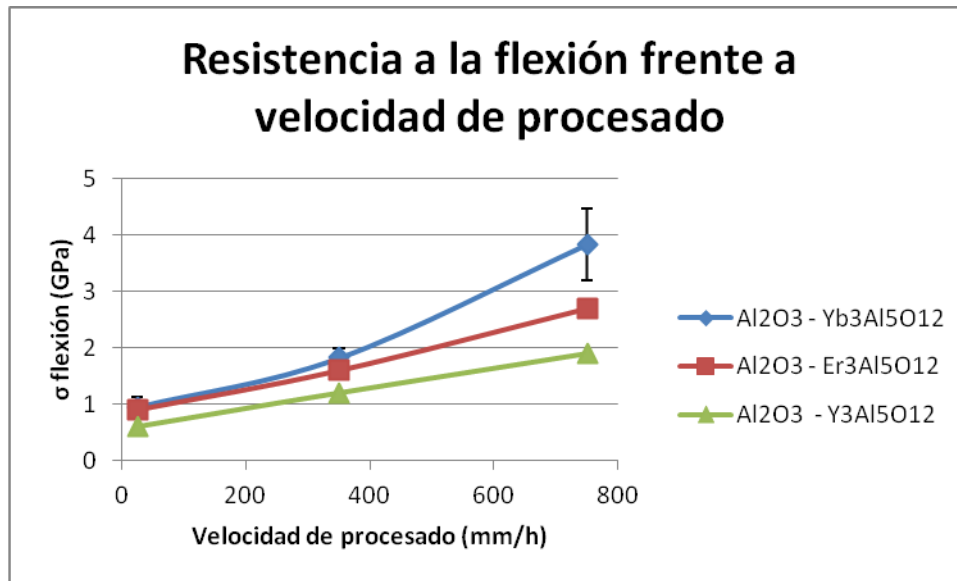


Figura 4.3-3: Relación existente entre la resistencia a la flexión y la velocidad de procesado

En el Anexo 3 se presentan los resultados de todos los ensayos realizados.

Analizando los datos obtenidos, se puede afirmar que la resistencia a la flexión es mayor en las muestras procesadas a mayor velocidad, como consecuencia del afinamiento de la microestructura. Este comportamiento se debe a la dependencia de la resistencia a la flexión con el tamaño del defecto crítico [14] la cual se muestra a continuación:

$$\sigma_f = \left[\frac{K_{IC}}{0.65\sqrt{\pi}} \right] * \frac{1}{\sqrt{a_c}}$$

Donde σ_f representa la resistencia a la flexión de la barra eutéctica, K_{IC} , la tenacidad de fractura y a_c el tamaño de defecto crítico.

Como queda reflejado en la expresión anterior, la resistencia a la flexión depende linealmente de la tenacidad de fractura y de la inversa de la raíz del tamaño de defecto crítico. Anteriormente, ha quedado demostrado que el valor de la tenacidad de fractura se puede considerar independiente de la velocidad a la cual se procesan las muestras, de modo que la única dependencia que presenta la resistencia a la flexión es con el tamaño

de defecto crítico asociado al tamaño de la microestructura, por lo que la resistencia a la flexión debe presentar una dependencia lineal con la inversa de la raíz del tamaño de las fases.

En la siguiente figura, se presenta la resistencia a la flexión en función de $(0.5*\lambda)^{-1/2}$, que es una buena aproximación para el tamaño de las fases, siendo λ el interespaciado eutéctico. De esta forma queda explícita la dependencia anteriormente nombrada:

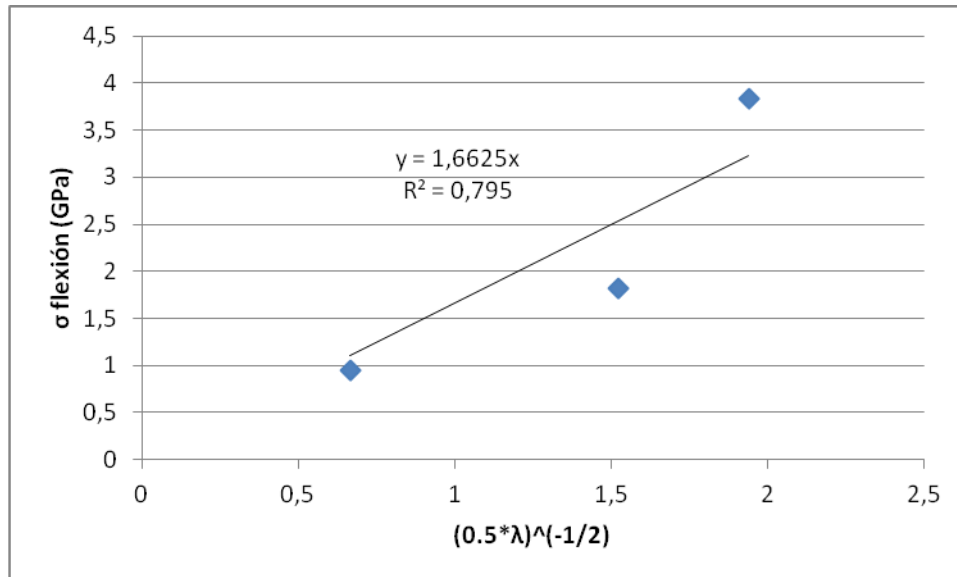


Figura 4.3-4: Resistencia a la flexión frente a $(0.5*\lambda)^{-1/2}$

Mediante el ajuste lineal de los valores experimentales y aplicando la ecuación mostrada anteriormente, se obtiene un valor de tenacidad de fractura de $1.91 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Si se compara dicho valor con el obtenido anteriormente en el estudio de tenacidad de fractura, el cual tomaba un valor de $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, se puede observar una buena concordancia entre ambos.

5 Emisión térmica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

El objetivo principal que se persigue con el estudio de la cerámica $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ es valorar su acción como emisor selectivo en dispositivos termofotovoltaicos. Para poder obtener esta información se va a estudiar la emisión térmica del material, es decir, se va a comprobar la emisión que se obtiene por parte del material cuando éste es calentado a elevadas temperaturas.

5.1 Yb^{3+} como emisor selectivo

Para poder llevar a cabo la conversión de energía fotónica en energía eléctrica es necesario que la celda reciba una radiación electromagnética coincidente con el gap del semiconductor utilizado. Si la energía es inferior a la del gap, se producirá un calentamiento pero no la conversión a energía eléctrica por parte de la celda fotovoltaica, ya que no se logra alcanzar la banda de conducción. Con el uso de filtros, se reduce el calentamiento y se aumenta la eficiencia. Otra posible solución es el uso de un emisor selectivo.

Un emisor selectivo ideal sería aquel con una banda de emisión estrecha muy intensa coincidente con la región sensible de la célula fotovoltaica y una emisión prácticamente nula o despreciable fuera de dicha banda. Como emisores selectivos se pueden utilizar los iones de tierras raras. En el presente trabajo se han utilizado iones de iterbio (Yb^{3+}).

Las tierras raras, grupo al que pertenece el iterbio, en su estado neutro poseen la configuración electrónica del xenón (Xe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) con la capa 4f llenándose y dos o tres electrones externos ($6s^2$ o $5d^6 s^2$). Al ionizarse pierden los electrones de los orbitales más externos, 5d y 6s y alguno del 4f. Los electrones que contribuyen en la emisión y la absorción son los electrones de los orbitales 4f. Estos orbitales se encuentran “apantallados” por los orbitales 5s y 5p de tal modo que, como resultado, los iones de tierras raras emiten en forma de bandas estrechas aun encontrándose en densidades de estado sólido. Como el iterbio posee un estado de oxidación 3, puede ionizarse perdiendo los dos electrones del orbital 6s y uno del 4f. La configuración electrónica del ión Yb^{3+} es la siguiente: $[\text{Xe}] 4f^{13}$

En la siguiente figura, se muestra la transición entre el nivel excitado ($^2F_{5/2}$) y el nivel fundamental ($^2F_{7/2}$) del iterbio, que es el material presente en las fases de la cerámica avanzada estudiada que permitirá llevar a cabo la emisión:

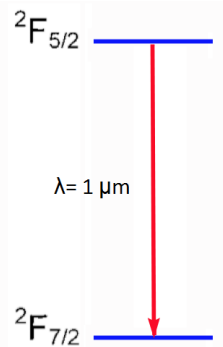


Figura 5.1: Niveles de energía del ión Yb^{3+}

5.2 Estudio de la emisión térmica

Mediante el calentamiento a elevadas temperaturas del material, se va a valorar su comportamiento como emisor selectivo en aplicaciones termofotovoltaicas. Para ello, se obtienen los espectros de emisión en función de la longitud de onda.

La instalación necesaria para llevar a cabo este estudio está formada por los siguientes elementos: una fuente encargada de excitar térmicamente la muestra, un medidor de temperatura y un espectrómetro con el cual se captura el espectro de radiación térmica que la muestra emite al ser calentada.

Como fuente de excitación térmica se emplea el mismo láser que se ha usado en el procesado. La potencia de trabajo utilizada (entre 10 y 20 W) es inferior a la empleada en el procesado, ya que en este caso solo se busca producir un calentamiento y no llegar a la fusión. Con ayuda de un pirómetro (ISR 12-LO MB33) se lleva a cabo la medida de la temperatura de la muestra en un rango comprendido entre los 1000 y 1500 °C y gracias a un espectrómetro (Ocean Optics NIR256-2.5) se mide el espectro de radiación recogiendo la luz mediante una fibra.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de emisión térmica de las muestras procesadas a 25 mm/h y 750 mm/h en función de la longitud de onda. Los espectros de emisión se obtienen para temperaturas comprendidas entre 1000 °C y 1500 °C, variando la potencia de la fuente de excitación:

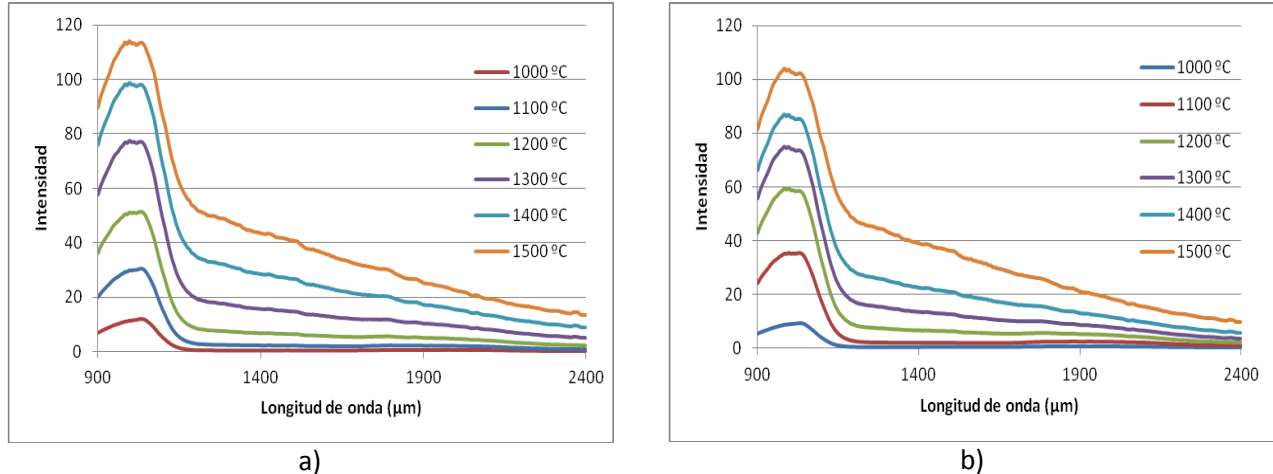


Figura 5.2-1: Espectros de emisión térmica en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda para muestra procesada a a) 25mm/h y b) 750 mm/h

En la figura, se puede apreciar como la emisión del Yb^{3+} , no es una emisión continua correspondiente a un cuerpo gris, sino que presenta una emisión selectiva. El pico que aparece en la figura se corresponde con la banda en la cual se produce la emisión más intensa, la transición electrónica del nivel $^2\text{F}_{7/2}$ a $^2\text{F}_{5/2}$. El resto de la curva se corresponde con la emisión de la matriz. Al mismo tiempo, se puede comprobar que no existe ninguna relación entre la emisión térmica y la microestructura de las muestras, ya que tanto para el caso de la muestra procesada a 25 mm/h como para la de 750 mm/h, los resultados son muy similares.

A medida que aumenta la temperatura, también lo hace la emisión del material, en mayor medida la matriz, produciendo una pérdida de selectividad en el proceso. Esta idea queda recogida en la siguiente figura:

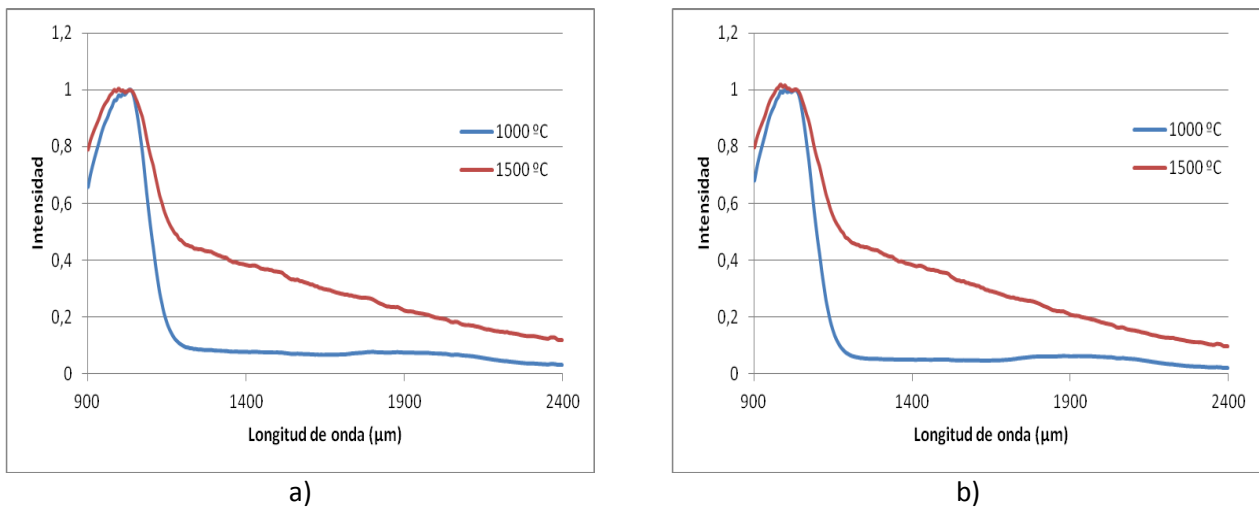


Figura 5.2-2: Espectros de emisión térmica normalizada en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda para muestra procesada a a) 25mm/h y b) 750 mm/h

La gran ventaja que presenta el iterbio como emisor selectivo, es que la banda de emisión que presenta, es una banda estrecha en una región que se ajusta a las características de absorbancia de ciertas células fotovoltaicas. Será muy útil emplearlo en células fotovoltaicas de silicio ya que su banda de emisión coincide con la región sensible de esta celda fotovoltaica.

Conclusiones

El objetivo del presente trabajo consiste en llevar a cabo la fabricación de barras eutécticas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ por fusión zonal flotante mediante un láser de CO_2 para obtener la caracterización de dicho material. Por un lado es importante conocer las propiedades mecánicas que tiene para su posible uso en aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas. Por otro lado, se lleva a cabo un estudio de la emisión térmica, para comprobar su viabilidad como fuente de radiación.

Para el estudio de la microestructura, se procesan muestras a cinco velocidades diferentes: 25 mm/h, 50 mm/h, 100 mm/h, 350 mm/h y 750 mm/h. La cerámica eutéctica presenta una microestructura irregular e interpenetrada tridimensionalmente de las dos fases eutécticas. Las muestras presentan una microestructura homogénea, en la cual se encuentran claramente diferenciadas las dos fases eutécticas, Al_2O_3 e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. En las muestras crecidas a 750 mm/h se ha observado la presencia de una serie de poros, debido a la rapidez del procesado.

Existe una dependencia entre la velocidad de procesado y el tamaño de las fases. El tamaño de las fases disminuye a medida que aumenta la velocidad de procesado. Mediante el ajuste de la ley de Hunt – Jackson ($\lambda^2 \cdot v = C$) se calcula el valor de $C = 127.19 \mu\text{m s}^{-1}$ el cual permite conocer, para una velocidad de procesado, el tamaño de las fases a obtener.

Atendiendo a la caracterización mecánica, se determina la microdureza, la tenacidad de fractura y la resistencia a la flexión.

El valor de dureza obtenido para las diferentes velocidades, no sufre grandes modificaciones, manteniendo un valor comprendido entre 13.19 y 15.82 GPa. El valor más bajo se da en la muestra procesada a 25 mm/h.

En lo que respecta a la tenacidad de fractura, se puede afirmar que no existe una dependencia significativa ni con la velocidad de procesado ni con la dirección de las grietas, ya que el valor de la tenacidad de fractura no sufre variaciones significativas (en torno a los $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) para todas las muestras estudiadas.

El estudio de la resistencia a la flexión se ha llevado a cabo para muestras crecidas a tres velocidades (25 mm/h, 350 mm/h y 750 mm/h). Se observa que la resistencia a la flexión es mayor en las muestras procesadas más rápido, como consecuencia del afinamiento de la microestructura. Este comportamiento se debe a la dependencia de la resistencia a la flexión con el tamaño del defecto crítico. Los valores obtenidos para las muestras procesadas a 25 mm/h, 350 mm/h y 750 mm/h son de 0.95, 1.82 y 3.83 GPa respectivamente.

Por último, al analizar la capacidad de emisión térmica del Yb^{3+} , se observa que no es una emisión continua, sino que presenta una emisión selectiva. Se comprueba también, que no existe una clara dependencia entre la emisión térmica y la microestructura de las muestras, ya que para las dos muestra estudiadas (25 mm/h y 750 mm/h), los resultados son muy similares. El iterbio será muy útil en sistemas termofotovoltaicos de silicio ya que su banda de emisión coincide con la región sensible de esta celda fotovoltaica.

Referencias

- [1] J. LLorca, V. M. Orera, "Directionally solidified eutectic ceramic oxides", *Prog. Mater. Sci.*, 51, 711-809 (2006).
- [2] D. L. Chubb, A. M. T. Pal, M. O. Patton, P. P. Jenkins, "Rare Earth Doped High Temperature Ceramic Selective Emitters," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2551- 2562 (1999).
- [3] P. Wu, A. D. Pelton, "Coupled thermodynamic phase assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems," *J. All. and Comp.*, 179, 259- 287 (1992).
- [4] F. J. Ester , J.I, "Análisis de la zona fundida en el crecimiento del compuesto eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ por fusión zonal con láser" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 46, 5, 240-246 (2007).
- [5] M. Cristina Mesa Capapé, "Solidificación direccional por zona flotante con láser y caracterización de barras eutécticas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$," *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza* (2012)
- [6] P.B. Oliete, J. I. Peña, "Study of the gas inclusions in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ and eutectic fibers grown by laser floating zone," *J. Cryst. Growth*, 304, 514-519 (2007).
- [7] K. A. Jackson, J. D. Hunt, "Lamellar and Rod Eutectic Growth," *Trans. Met. Soc. AIME*, 236, 1129-1142 (1966)
- [8] A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S.D. Durbin, B. M. Epelbaum, D.H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, "Phase identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (RE=Sm-Lu, Y) eutectics," *J. Cryst. Growth*, 218 67-73 (2000).
- [9] K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, "Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios," *J. Mater Sc. Lett.*, 7, 13-16 (1982).
- [10] K. Niihara, "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics," *Mater Sc. Lett.*, 2, 221-223 (1983).
- [11] M.C. Mesa, P.B. Oliete, V.M. Orera, J.Y. Pastor, A. Martín, J. LLorca, "Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method," *Journal of the European Ceramic Society* 31 1241–1250 (2011).
- [12] P. Coca Cebollero, J. Rosique Jiménez, "Ciencia de Materiales. Teoría-Ensayos-Tratamientos," Ediciones pirámide, (2000).
- [13] José Y. Pastor, Javier LLorca, Alicia Salazar, Patricia B. Oliete, Isabel de Francisco, and Jose´ I. Peña "Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina–Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900 K," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [6] 1488–1495 (2005)
- [14] J. C. Newman, J.R. and I.S. Raju, "An empirical stress intensity factor equation for the surface crack," *Engin. Frac. Mech.* 15, No. 1-2, 185- 192 (1981).

Anexos

Anexo 1: Elaboración del portamuestras

Para poder llevar a cabo la observación de la microestructura, en primer lugar se realiza un portamuestras donde irán colocados todos los cortes longitudinales y transversales de las cinco velocidades a las cuales se han crecido las muestras. Para el corte de dichos pedazos, se utiliza un disco de diamante y una cortadora.

Para la elaboración del portamuestras, se parte de una muestra de latón, en la cual se realizan cinco orificios con una fresa de 3 mm de diámetro y la profundidad adecuada, en función de las dimensiones de los cortes seleccionados.

Para los cortes longitudinales, se realizan dos cavidades, esta vez con la misma fresa pero con una broca de 4 mm de diámetro. Es muy importante que tras la realización de todos los desbastes, todos los cortes sobresalgan por encima de dicha cavidad, ya que más adelante se procederá a realizar un pulido en toda la superficie y éste debe afectar a todos y cada uno de los cortes colocados.

En la siguiente figura, se puede apreciar el resultado final del portamuestras, donde L-XX representa el corte de la muestra longitudinal, seguido de la velocidad a la cual se ha crecido la misma y T-XX representa el corte transversal, acompañado de la velocidad de crecimiento:

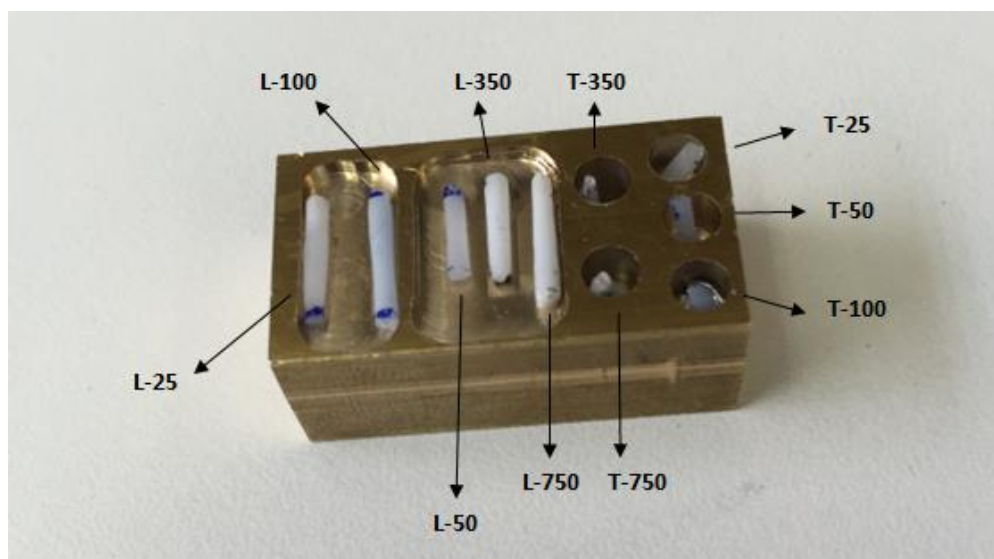


Figura A1-1: Resultado final del portamuestras

Una vez obtenido el portamuestras, se empastilla la muestra con resina epoxi para fijar todos los pedazos. Posteriormente, se lleva a cabo su desbaste y pulido. Para éste proceso, se van a emplear cinco tipos diferentes de papeles de SiC: 180, 360, 600, 800, 1200 y 2500. Durante las diferentes etapas de desbaste, se cambia la dirección de trabajo de la muestra 90°

Una vez terminado el desbaste, se emplean paños con abrasivo de diamante con el cual, se consiguen eliminar las rayas del desbaste. El primero de los productos, contiene partículas de diamante de $3\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, el segundo $1\text{ }\mu\text{m}$ y el último $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$. Entre cada uno de los tres procesos y al final de todos ellos, se realiza la limpieza de la muestra mediante ultrasonidos.

El resultado final se muestra en la siguiente figura:



Figura A1-2: Resultado final del portamuestras tras los procesos de empastillado, desbaste y pulido

Por último, como la muestra no es conductora, para poder llevar a cabo la observación de su microestructura, será necesario colocar sobre ella una capa de carbono mediante evaporación en vacío.

Anexo 2: Uso del programa Gatan Digital – Micrograph

A continuación, se va a mostrar de forma detallada cómo obtener el interespaciado de las fases que componen el eutéctico y la fracción volumétrica de éstas para todas las velocidades. Para ello se va a emplear el programa Gatan Digital Micrograph.

Medida del interespaciado (λ)

1. Se abre el programa y se carga la micrografía deseada mediante los siguientes comandos **File** \rightarrow **Open**
2. Se selecciona el modo de trabajo con la siguiente orden: **Edit** \rightarrow **Change Data Type**

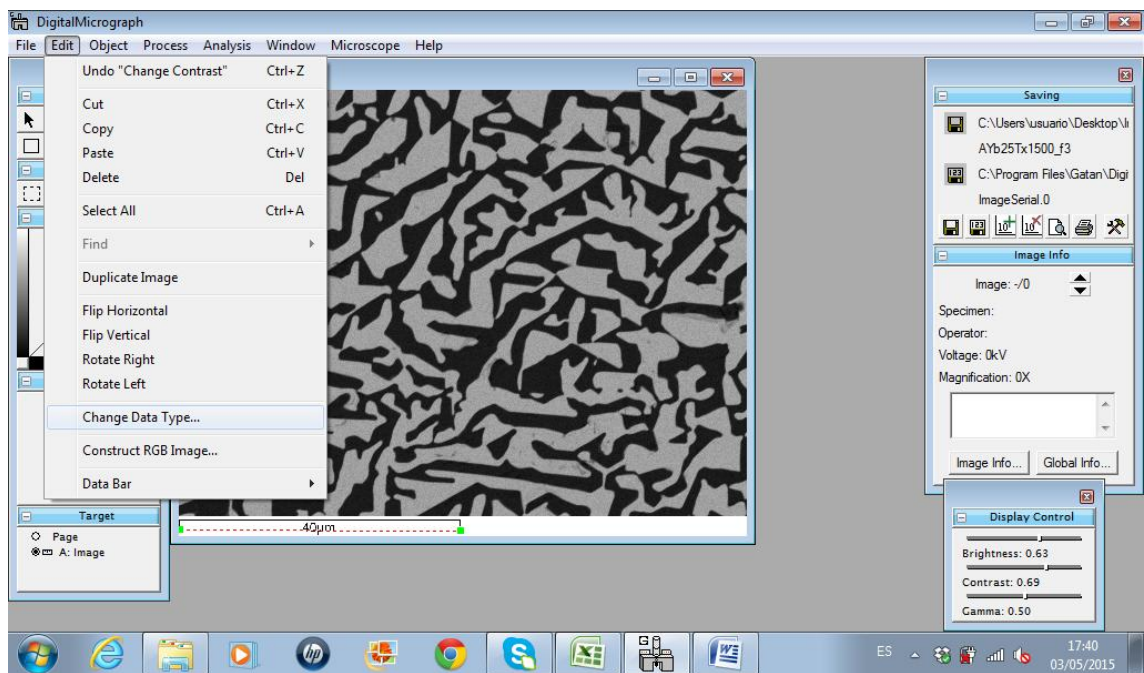


Figura A2-1: Medida del interespaciado: selección del tipo de datos

3. A continuación, aparecerá una pantalla por defecto en la cual se debe seleccionar la opción **Real** en la pestaña New Data Type y 8 como número de Bytes:

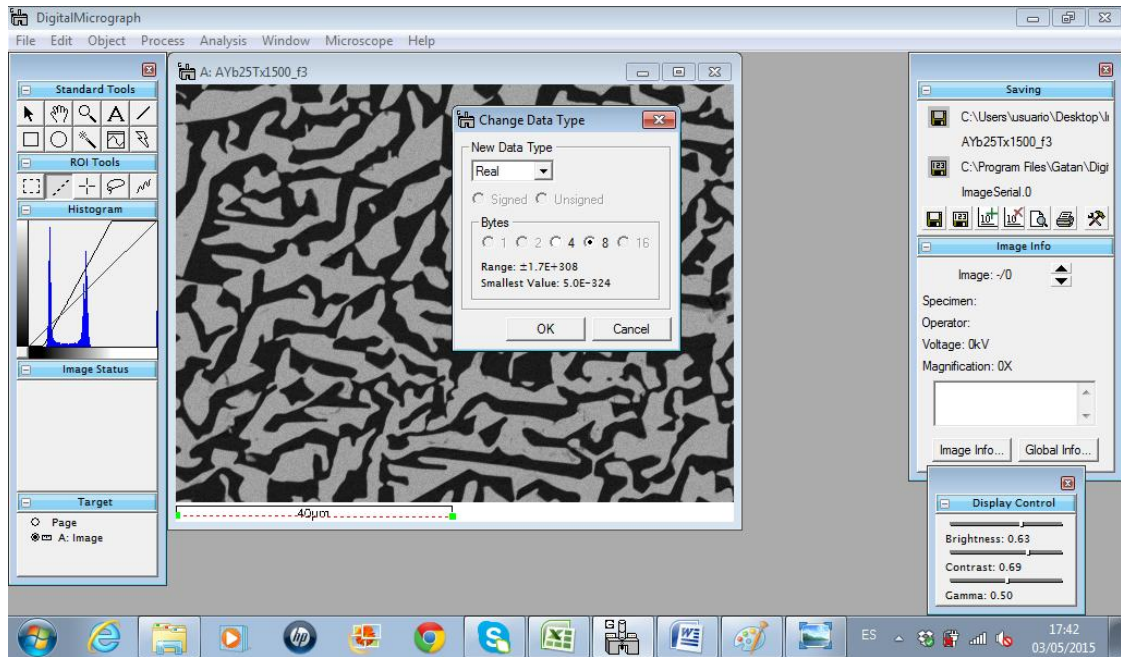


Figura A2-2: Medida del interespaciado: selección del tipo de datos

4. Al aceptar las características anteriores, aparece una pantalla por defecto en la que se debe seleccionar la opción **Brightness** en el cuadro de texto que aparece.
5. A continuación, se dibuja una línea en la parte inferior de la imagen, mediante el símbolo de la línea inclinada en discontinua del comando ROI Tools, y se procede a realizar la calibración de la micrografía mediante la opción **Analysis** → **Calibrate** donde se indican las unidades (μm) y se hace coincidir la medida con la que se muestra en la fotografía.

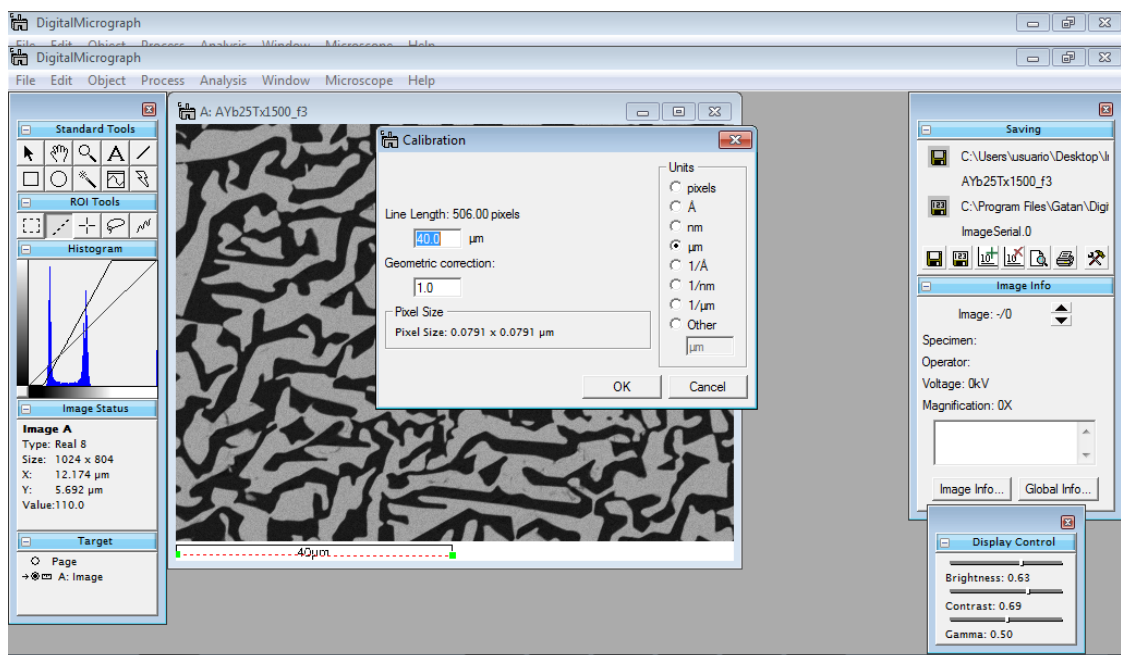


Figura A2-3: Medida del interespaciado: calibración de la figura

6. Dentro de la ventana Standard Tools, se selecciona el icono de la onda sinodal dentro de un cuadradito y se van dibujando diferentes líneas. Estas líneas se pueden dibujar a lo largo de toda la micrografía pero es muy importante que para obtener una medida válida, intercepte con un número elevado de fases. Cuando se dibuja el punto final de la línea deseada, se abrirá por defecto una nueva pantalla en la que aparece un perfil. Este perfil representa el número de fases que se interceptan con la línea dibujada, por lo tanto, si se cuenta el número de huecos que hay entre los picos, es decir el número de interespaciados (λ), se podrá obtener el interespaciado total de la siguiente forma:

$$\lambda_T = \frac{L}{n^2 \lambda}$$

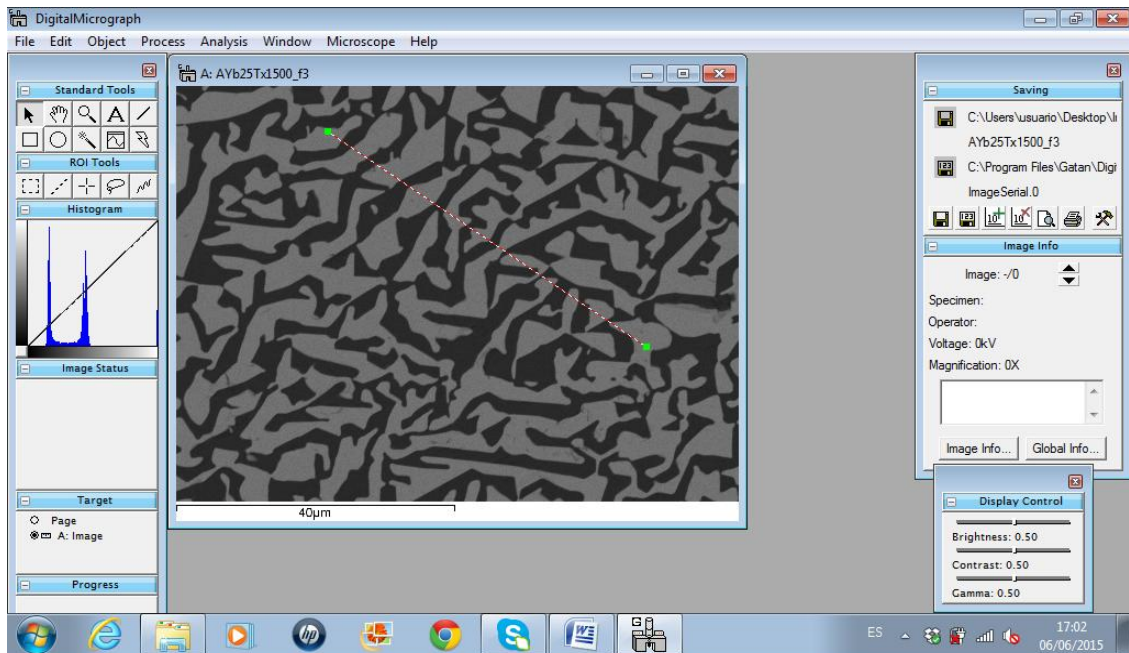


Figura A2-4: Medida del interespaciado: trazado de líneas

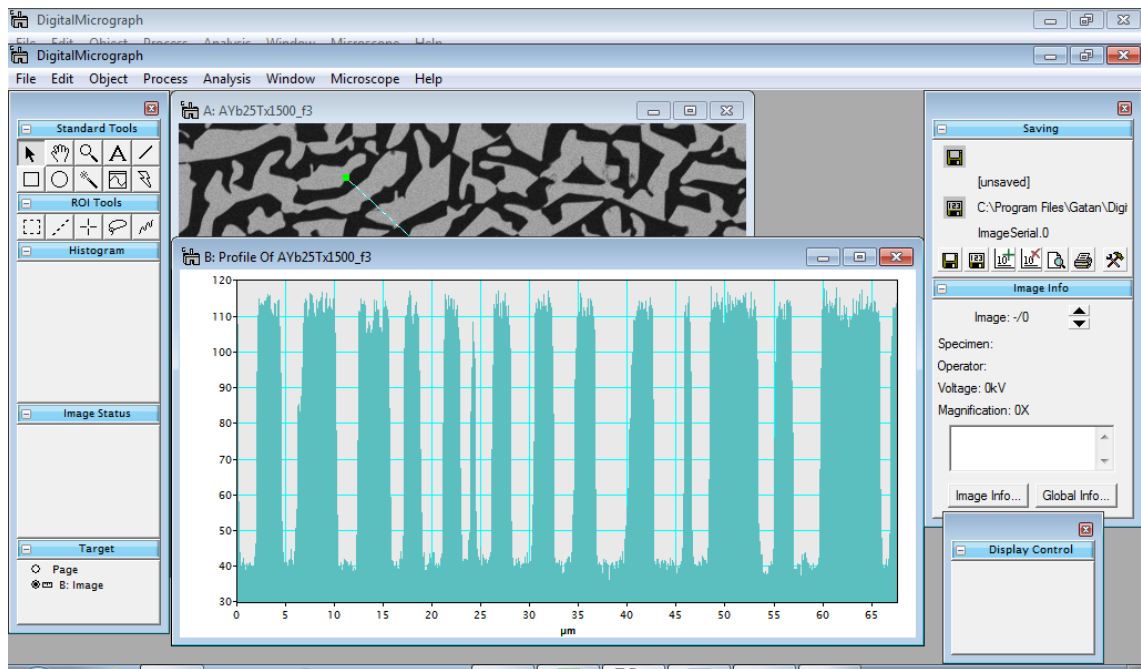


Figura A2-5: Medida del interespaciado: obtención del número de fases interceptadas por la línea

7. Es recomendable realizar un número elevado de medidas, es decir un número elevado de líneas sobre la micrografía, ya que cuanto mayor sea este número, más exacto será el valor del interespaciado promedio obtenido.

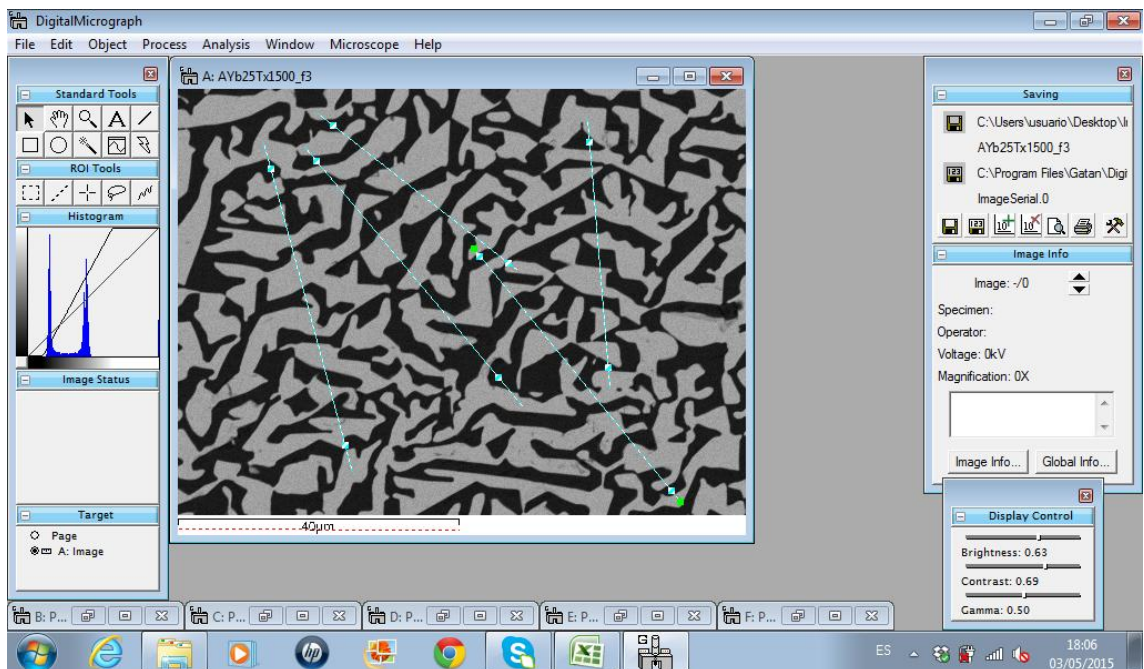


Figura A2-6: Medida del Interspaciado: trazado de líneas

Medida de la fracción volumétrica

Los cuatro primeros pasos a realizar, son los mismos que se han explicado para la medida del interespaciado.

En este caso no será necesario realizar la calibración de la micrografía ya que el interés del análisis reside en calcular la fracción volumétrica de las fases, la cual es un tanto por ciento de las áreas que componen las dos fases del eutéctico.

1. Se selecciona la opción *Analysis* → *Particles* → *Configure* → *Area* → *Ok*

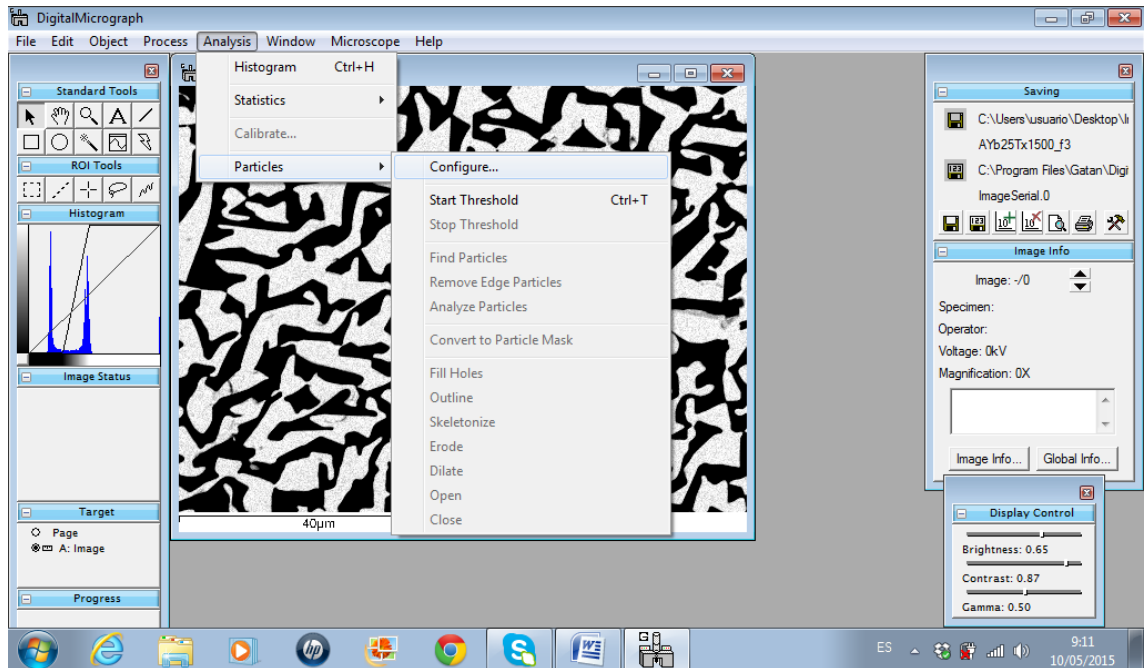


Figura A2-7: Medida de la fracción volumétrica: selección de datos

2. Posteriormente, se ejecuta la siguiente orden *Analysis* → *Particles* → *Start Threshold* con la cual se comienza el análisis y aparecerá la siguiente pantalla, con la cual se delimita las áreas de color blanco y negro.

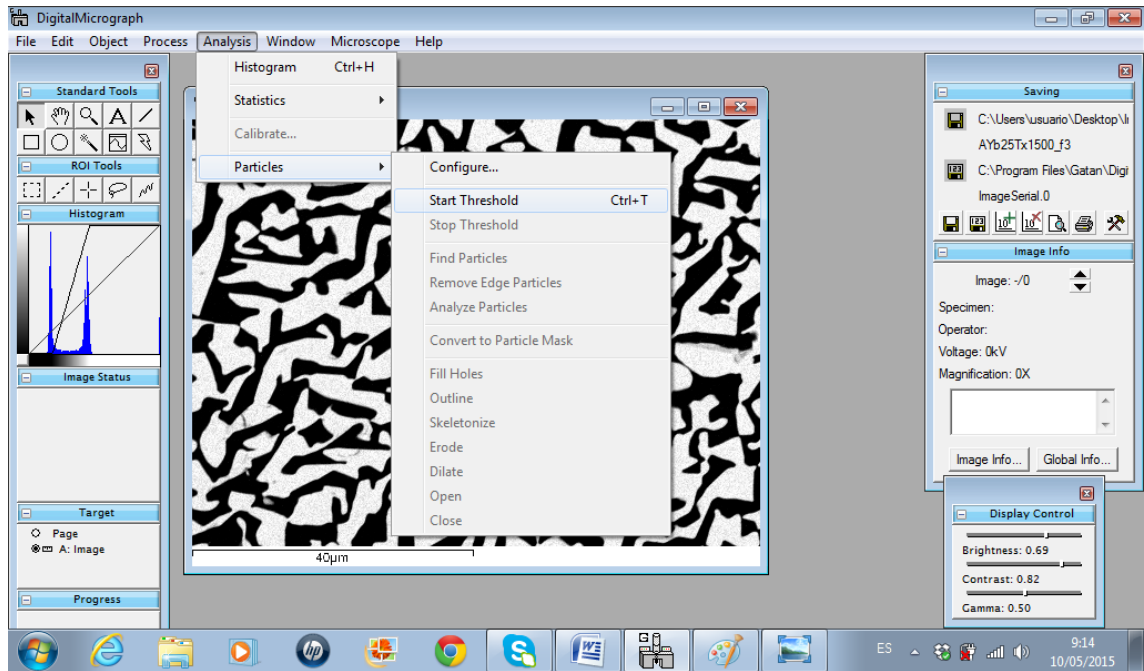


Figura A2-8: Medida de la fracción volumétrica: selección de datos

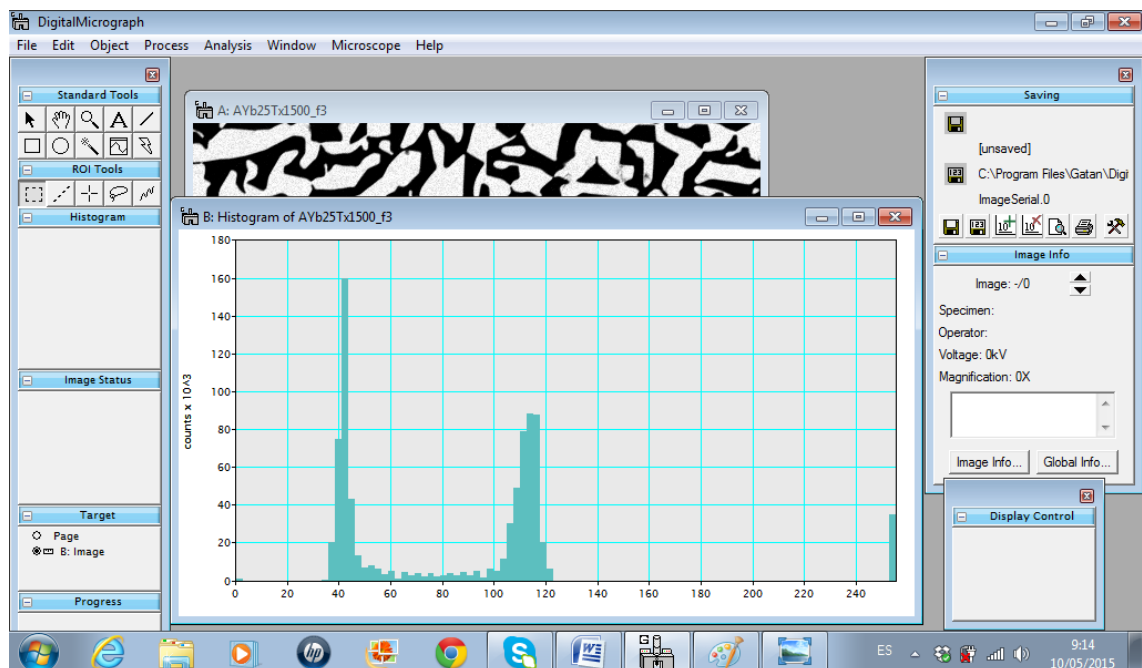


Figura A2-9 Medida de la fracción volumétrica: determinación de áreas

3. Haciendo click sobre la foto para seleccionarla y realizando los siguientes comandos: *Analysis* → *Particles* → *Find particles* se observa como el conjunto de áreas de color que se pretende medir aparece seleccionado con áreas de color rojo:

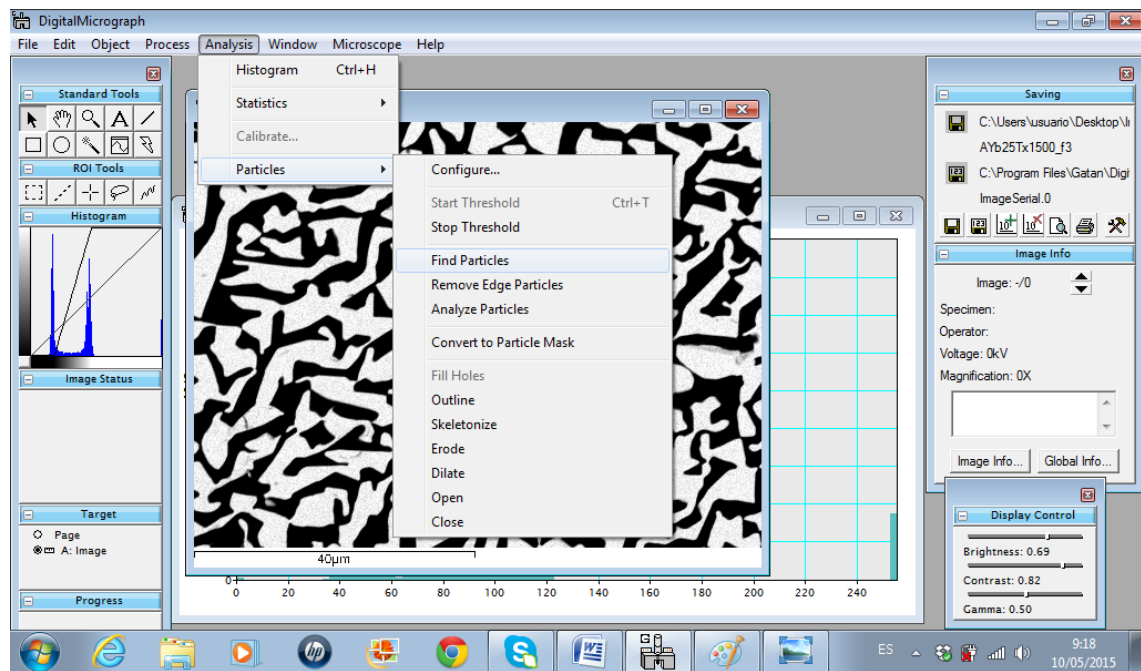


Figura A2-10: Medida de la fracción volumétrica: selección de partículas

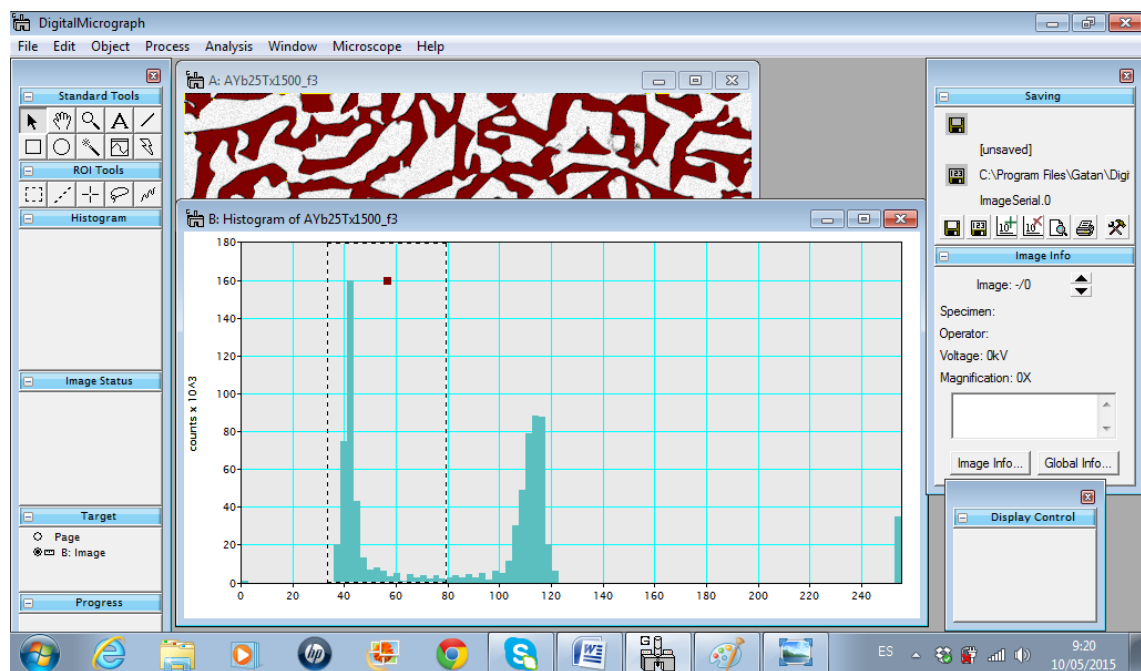


Figura A2-11: Medida de la fracción volumétrica: análisis de las partículas

4. Para terminar el análisis, se ejecuta la siguiente orden **Analysis** → **Particles** → **Analyze particles** y copiando los datos de las áreas que se obtienen en un documento Excel se puede calcular el tanto por ciento de área, en este caso de

alúmina (fase de color negro) que tiene la micrografía. Para ello se aplica la siguiente fórmula:

$$\frac{\sum \text{Áreas } \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Área total}} * 100$$

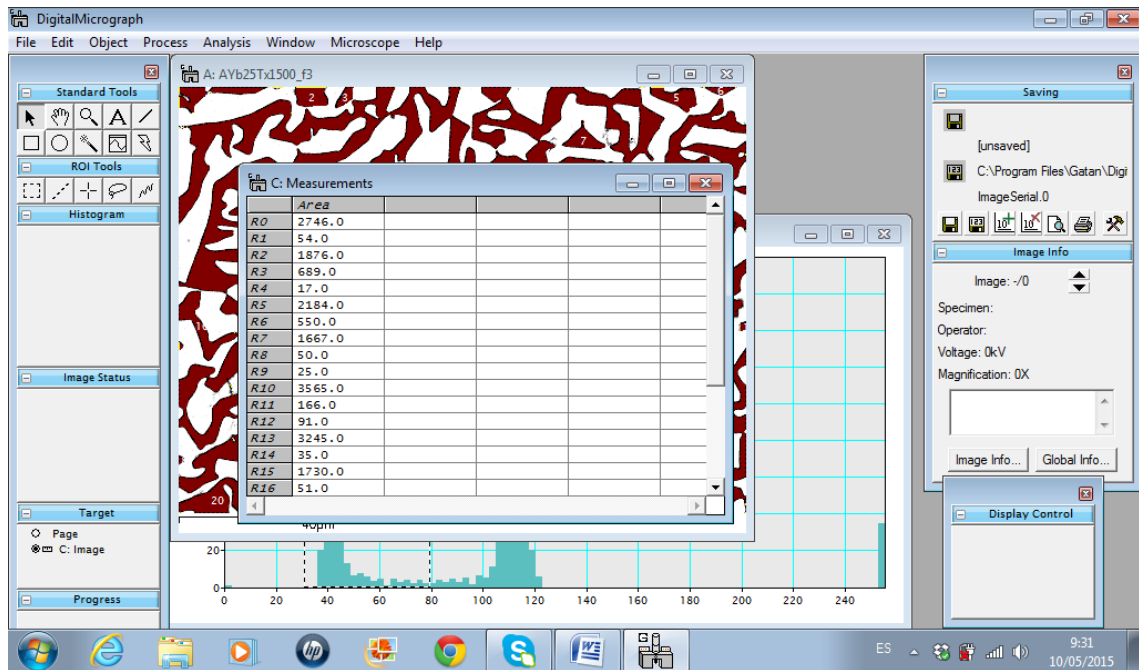


Figura A2-12: Medida de la fracción volumétrica: determinación del área total

Anexo 3: Resultados obtenidos en la caracterización mecánica del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

En el presente anexo se van a mostrar los datos medidos en los diferentes ensayos que se han realizado para poder obtener como resultado las propiedades mecánicas de la cerámica eutéctica.

Microdureza y tenacidad de fractura

La dureza se obtiene gracias a la siguiente expresión:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

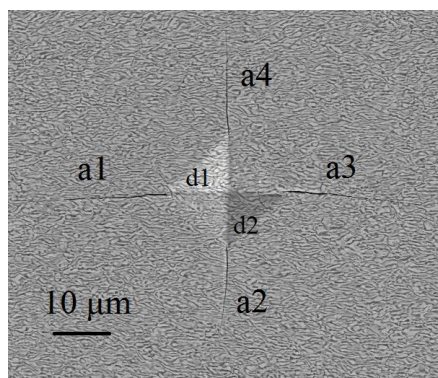
Donde P es la carga aplicada en el ensayo (4.9 N) y d es la media de las dos diagonales de la huella:

La tenacidad de fractura se obtiene mediante la siguiente ecuación:

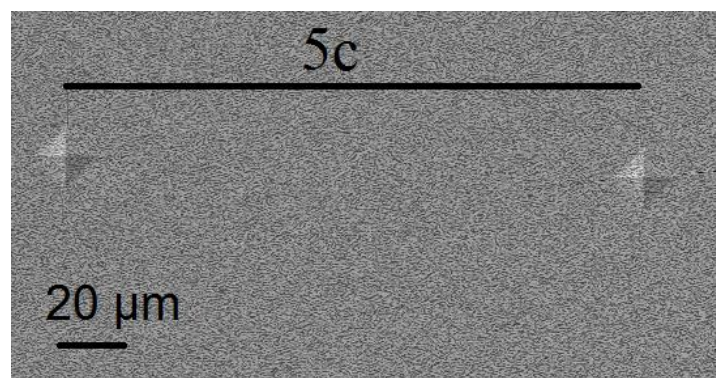
$$K_{Ic} = 0.016 * \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

Donde HV es la dureza Vickers, E el módulo de Young (340 GPa para la cerámica analizada) y P, la carga aplicada.

En la siguiente figura se muestra un esquema de las dimensiones que se deben medir. La diagonal que se encuentra en la dirección de crecimiento de la muestra se designa como d1, mientras que la que se encuentra perpendicular a la dirección de crecimiento se nombrará como d2. El mismo criterio se emplea para nombrar a las grietas que parten de las cuatro esquinas: a1 y a3 serán las que siguen la dirección de crecimiento de las fases y a2 y a4 las perpendiculares a esta.



a)



b)

Figura A3: a) Esquema de la huella del ensayo Vickers a partir de la cual se obtendrá el valor de tenacidad de fractura y b) distancia mínima entre ensayos siendo c el valor de la grieta y la mitad de la diagonal, siguiendo la norma (C 1327-99)

En la siguiente tabla se muestran los datos medidos sobre las indentaciones obtenidas en los ensayos de microdureza Vickers, gracias a los cuales, se obtienen los valores de las propiedades mecánicas deseadas:

25 mm/h	$d_1 (\mu\text{m})$	$d_2 (\mu\text{m})$	$d_m (\text{mm})$	$a_1 (\mu\text{m})$	$a_2 (\mu\text{m})$	$a_3 (\mu\text{m})$	$a_4 (\mu\text{m})$	HV (GPa)
1	26.6	26	0.0263	24.2	14.4	21.7	18.6	13.15
2	26.1	25	0.02555	22.5	14	16.8	9.2	13.93
3	27.4	27.9	0.02765	23.9	11.4	21.3	17	11.90
4	27	24.3	0.02565	22.6	33.3	31.8	36.3	13.83
5	26.5	26.2	0.02635	21.6	12.6	17.7	19	13.10
6	25.1	25.2	0.02515	12.1	17.4	12.9	29.2	14.38
7	27.4	26.3	0.02685	23.9	22	21.9	28.6	12.62
8	25.7	24.6	0.02515	25.7	11	19.1	13.9	14.38
9	26.5	26.6	0.02655	30.3	29.4	26.4	37.3	12.90
10	28.9	26.9	0.0279	24.5	7.6	28	15.3	11.69
50 mm/h	$d_1 (\mu\text{m})$	$d_2 (\mu\text{m})$	$d_m (\text{mm})$	$a_1 (\mu\text{m})$	$a_2 (\mu\text{m})$	$a_3 (\mu\text{m})$	$a_4 (\mu\text{m})$	HV (GPa)
1	24.1	24.4	0.02425	29.1	33.5	31.4	16	15.48
2	26.6	26.2	0.0264	23.6	47.4	23.1	29.6	13.06
3	25.3	25.5	0.0254	23.3	13.2	20.6	27.1	14.11
4	23.3	24	0.02365	24.9	29.4	18.8	29.9	16.27
5	25	24.2	0.0246	24.8	27.1	19.6	25.5	15.04
6	24.8	25.5	0.02515	21.4	25.4	24.9	26.2	14.39
7	24.7	24.4	0.02455	18	30.9	22.3	30.8	15.10
8	23.2	24	0.0236	23.6	21.3	21	35.2	16.34
9	25.4	24.9	0.02515	18.8	51.9	29.6	44.5	14.39
10	24.1	24.9	0.0245	25.4	35.6	24.8	24.4	15.16
100 mm/h	$d_1 (\mu\text{m})$	$d_2 (\mu\text{m})$	$d_m (\text{mm})$	$a_1 (\mu\text{m})$	$a_2 (\mu\text{m})$	$a_3 (\mu\text{m})$	$a_4 (\mu\text{m})$	HV (GPa)
1	25.1	24.4	0.02475	21	17.1	12.9	24.6	14.85
2	23.7	25.1	0.0244	23.6	23	23.1	19.8	15.28
3	26.1	26.4	0.02625	29.4	16.1	21.1	28.5	13.20
4	24.8	24.7	0.02475	21.1	29.7	24.3	35	14.85
5	25.2	24.3	0.02475	25	27.4	14.4	11.8	14.85
6	24.3	24.9	0.0246	23.7	31.7	20.3	25.2	15.03
7	25.8	25.3	0.02555	27.8	22.4	17.8	23.9	13.93
8	24.2	24.6	0.0244	25.2	16.6	24.8	22.5	15.28
9	25	23.1	0.02405	26.4	24.9	29.1	21	15.73
10	24.6	23.4	0.024	26.5	24.4	28.3	21	15.79
350 mm/h	$d_1 (\mu\text{m})$	$d_2 (\mu\text{m})$	$d_m (\text{mm})$	$a_1 (\mu\text{m})$	$a_2 (\mu\text{m})$	$a_3 (\mu\text{m})$	$a_4 (\mu\text{m})$	HV (GPa)
1	24.6	24.6	0.0246	23.2	24.3	29.7	25.6	15.03
2	23.4	22.8	0.0231	22.7	24.5	30.1	23.7	17.05
3	22.9	23.2	0.02305	24.4	28.6	32	21.4	17.12
4	24.1	24.7	0.0244	23.1	28.3	25.9	20.9	15.28
5	24.3	25.4	0.02485	22	28.1	24.7	20.9	14.73
6	24	23.1	0.02355	27.8	18.7	27.7	26.4	16.40

7	23.7	24.6	0.02415	23.1	18.9	28.8	21.3	15.60
8	24.3	24.8	0.02455	29	24.3	27	23.3	15.09
9	24.3	24.4	0.02435	26.3	25.6	28	25.4	15.34
10	23.5	23.3	0.0234	25.3	18.2	30.4	19.3	16.61
750 mm/h	$d_1 (\mu\text{m})$	$d_2 (\mu\text{m})$	$d_m (\text{mm})$	$a_1 (\mu\text{m})$	$a_2 (\mu\text{m})$	$a_3 (\mu\text{m})$	$a_4 (\mu\text{m})$	HV (GPa)
1	24.6	24.7	0.02465	20	30.8	21.2	19.8	14.97
2	24.3	24.1	0.0242	15.1	27.1	17.2	13.8	15.53
3	24.4	24.1	0.02425	18.9	12.5	17.7	23.9	15.47
4	25.6	24.6	0.0251	11.2	22.4	15.9	23.9	14.44
5	24.5	24.5	0.0245	17.1	25	16.7	26.4	15.15
6	25.1	24.5	0.0248	15.7	27.4	13.4	24.4	14.79
7	24.7	25.3	0.025	20.3	26.9	15.7	16.7	14.55
8	25	24.1	0.02455	18.4	15.7	15.8	24.8	15.09
9	24.2	23.9	0.02405	14.9	26.3	15.2	15.9	15.73
10	24.6	23.7	0.02415	14.2	25.8	17.3	21	15.60

Tabla A3-1: Datos medidos sobre las indentaciones obtenidas en los ensayos de microdureza Vickers

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para la tenacidad de fractura en las tres configuraciones estudiadas:

25 mm/h	$K_{IC} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC //} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC \perp} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$
1	2.117	2.491	1.828
2	2.561	3.277	2.073
3	2.293	2.809	1.918
4	1.341	1.210	1.499
5	2.328	2.573	2.119
6	2.268	1.774	3.044
7	1.772	1.709	1.840
8	2.322	3.099	1.823
9	1.374	1.264	1.501
10	2.254	3.407	1.630
50 mm/h	$K_{IC} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC //} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC \perp} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$
1	1.475	1.638	1.337
2	1.366	1.080	1.805
3	1.965	2.042	1.893
4	1.558	1.335	1.850
5	1.689	1.568	1.826
6	1.692	1.594	1.800
7	1.604	1.318	2.010
8	1.586	1.402	1.814
9	1.120	0.808	1.702
10	1.480	1.344	1.641

100 mm/h	$K_{IC} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC //} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC \perp} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$
1	2.147	1.976	2.344
2	1.821	1.872	1.773
3	1.777	1.883	1.680
4	1.490	1.257	1.806
5	2.072	2.099	2.046
6	1.624	1.427	1.870
7	1.814	1.810	1.817
8	1.829	2.060	1.638
9	1.597	1.801	1.429
10	1.615	1.805	1.456
350 mm/h	$K_{IC} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC //} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC \perp} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$
1	1.642	1.642	1.547
2	1.572	1.657	1.490
3	1.447	1.580	1.401
4	1.647	1.648	1.675
5	1.768	1.662	1.783
6	1.573	1.794	1.426
7	1.747	1.987	1.577
8	1.586	1.710	1.464
9	1.576	1.596	1.500
10	1.715	2.118	1.425
750 mm/h	$K_{IC} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC //} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	$K_{IC \perp} (\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$
1	1.785	1.619	1.982
2	2.191	1.982	2.439
3	2.198	2.212	2.184
4	2.217	1.804	2.816
5	1.913	1.590	2.362
6	2.019	1.597	2.667
7	2.057	1.876	2.269
8	2.163	2.029	2.313
9	2.210	1.921	2.580
10	2.058	1.751	2.467

TablaA3-2: Valores de tenacidad de fractura calculados para las tres configuraciones estudiadas

Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión se obtiene de la siguiente forma:

$$\sigma_f = 8 \frac{PL}{\pi d^3}$$

Donde d es el diámetro de la barra ensayada, P la carga aplicada y L la distancia entre los dos apoyos (10 mm). En la siguiente tabla se muestran los datos calculados para obtener la resistencia a flexión:

25 mm/h							
<i>P (N)</i>	41.202	58.463	31.583	48.629	41.290	46.683	33.149
<i>d (mm)</i>	1.000	1.060	0.980	1.080	1.120	1.100	1.000
<i>d³ (mm³)</i>	1.000	1.191	0.941	1.260	1.405	1.331	1.000
<i>σ_f (GPa)</i>	1.049	1.250	0.855	0.983	0.748	0.893	0.844
<i>σ_f (GPa)</i>	0.946 ± 0.166						
350 mm/h							
<i>P (N)</i>	63.214	107.077	74.044	96.481	83.014		
<i>d (mm)</i>	0.980	1.180	1.000	1.120	1.000		
<i>d³ (mm³)</i>	0.941	1.643	1.000	1.405	1.000		
<i>σ_f (GPa)</i>	1.710	1.660	1.886	1.749	2.114		
<i>σ_f (GPa)</i>	1.824 ± 0.183						
750 mm/h							
<i>P (N)</i>	154.116	155.240	149.445	164.532	154.724	142.332	142.639
<i>d (mm)</i>	1.180	0.980	0.980	1.000	0.980	0.980	0.960
<i>d³ (mm³)</i>	1.643	0.941	0.941	1.000	0.941	0.941	0.885
<i>σ_f (GPa)</i>	2.389	4.200	4.043	4.190	4.061	3.851	4.105
<i>σ_f (GPa)</i>	3.834 ± 0.648						

Tabla A3-3: Valores obtenidos en el cálculo de la resistencia a flexión